

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA  
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ  
KATEDRA CHEMIE

# Vliv impregnace na kinetický model růstu velikosti částic

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Alena Palová  
Vedoucí práce: doc.Ing. Marek Večeř, Ph.D.

2017

# Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Alena Palová**

Studijní program: N3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: 2805T019 Chemické a environmentální inženýrství

Téma: **Vliv impregnace na kinetiku růstu částic TiO<sub>2</sub>**

**Effect of impregnation on kinetics of TiO<sub>2</sub> particles growth**

Jazyk vypracování: čeština

## Zásady pro vypracování

Kinetika růstu krystalu při kalcinaci hydratovaného gelu TiO<sub>2</sub> patří ke klíčovým faktorům při výrobě TiO<sub>2</sub> specifických vlastností. Její znalost výrazně zlepší možnost kontroly procesu přípravy krystalů TiO<sub>2</sub> v technologickém měřítku. Příměsi pocházející z různorodé vstupní suroviny mají zásadní vliv na kvalitu produkovaných krystalů. Zejména na rychlost jejich růstu, jejich zabarvení, a krystalickou fázi. V práci bude systematicky sledován vliv impregnačních činidel na kinetiku růstu krystalů a dalších vlastností, které mají kritický vliv na kvalitu výsledného produktu.

Diplomant získá zkušenosti s prací v provozu průmyslové velkovýroby anorganických pigmentů, s realizací a vyhodnocováním experimentů testujících kvalitu výsledného produktu. Bude se aktivně podílet na vyhodnocení experimentálních dat a bude veden k samostatné tvůrčí práci.

Jde o experimentální práci, jejíž podstatná část probíhá v provozu a laboratořích Precheza a.s.

Hlavními výsledky práce budou znalost vlivu impregnačních činidel na teplotu kalcinace, při níž ještě nevzniká větší množství rutilu. Dále bude stanovena potřebná doba zdržení v kalcinační peci pro dosažení optimální velikosti krystalů TiO<sub>2</sub>. Dále budou hodnoceny optické parametry výsledného produktu s ohledem na procesní podmínky při jeho přípravě.

1. Základy krystalizačních procesů při výrobě TiO<sub>2</sub>, Krystalické formy TiO<sub>2</sub>, Kalcinace, Impregnace.
2. Literární rešerše na dané téma.
3. Experimentální práce.
  - Příprava materiálu před kalcinací.
  - Kalcinace.
  - Metody hodnocení kalcinátu.
  - Vyhodnocení a interpretace experimentálních výsledků z pohledu různých analytických metod.
4. Zpracování výsledků do publikovatelné podoby.

## Seznam doporučené odborné literatury:

1. Buxbaum, G. and G. Pfaff (2005). Industrial inorganic pigments. Weinheim, Wiley-VCH.
2. Perry, R. H. and D. W. Green (2008). Perry's chemical engineers' handbook. New York, McGraw-Hill.
3. Moore, W.J. (1979). Fyzikální chemie. SNTL Praha.
4. Firemní provozní literatura. Precheza a.s.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Marek Večeř, Ph.D.**


Konzultant diplomové práce: RNDr. Petr Pikal

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 05.05.2017

---







prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.  
vedoucí katedry

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# **Zásady pro vypracování diplomové práce**

## **I.**

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřisežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřisežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách).



U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu zřetelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 12. 2016



**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě ... 3.5.2017 .....

..... Alena Palová .....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce je zaměřena na posouzení vlivu impregnace (přídavek KOH a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) na růst velikosti částic v závislosti na teplotě kalcinace a děj popisující kinetický model, jenž byl navržen v předcházející bakalářské práci pro neimpregnovaný materiál. Práce rovněž sleduje vliv impregnačních činidel na kvalitu kalcinátu posuzovanou na základě vyhodnocení optických parametrů. Teoretická část práce popisuje průběh procesu kalcinace a vliv rozdílné teploty a koncentrace impregnačních látek na vlastnosti výsledného produktu.

Experimentální část práce popisuje přípravu vzorků, které byly podrobeny analýzám stanovujícím především optické vlastnosti získaného pigmentu. Mezi nejdůležitější sledované vlastnosti patří barvivost, podtón, velikost částic a měrnou vodivost vodného výluhu. Bylo provedeno také srovnání průběhu děje ve dvou typech kalcinačních pecí – muflové a rotační.

V práci jsou uvedeny vybrané vlastnosti získaných produktů a jejich změna v závislosti na podmínkách kalcinace, konkrétně na teplotě, době kalcinace a rozdílné hladině přidávaných impregnačních činidel. Součástí diskuze je především kinetický model popisující průběh růstu částic TiO<sub>2</sub> v závislosti na době kalcinace při různých teplotách.

## **Klíčová slova:**

Impregnace, kalcinace, teplota kalcinace, TiO<sub>2</sub>

## **Abstract**

This diploma thesis deals with examination of influence KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> addition on the growth of TiO<sub>2</sub> particle size in dependence on calcination temperature. The process is characterized by a modified kinetic model, which was proposed in the previous bachelor thesis for a material without impregnating additives. The optical properties of resulting product of calcination was evaluated to find the effect of additives. Course of the calcination process, effect of temperature and additives is described in the theoretical part of the thesis as well as the influence of abovementioned parameters on resulting products properties.

The experimental part of the thesis describes preparation samples, which were analysed mainly from the pigment optical properties point of view. Tinting strength, undertone, particle size and specific conductivity of aqueous extracts belongs to the most important monitored properties. The process was carried out in two types of calciners, a muffle furnace and a rotary furnace, to compare reachable results.

Trends of selected properties of the product are monitored with respect to the evolution of calcination process conditions, especially on temperature, calcination time, and various type and amount of additives. The kinetic model characterizing growth TiO<sub>2</sub> particles process covers effect of calcination temperature and calcination time. Newly the effect of additives is discussed here.

## **Key words:**

Additives, salts, calcination, calcination temperature, TiO<sub>2</sub>



Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marku Večeřovi, Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a rady při zpracování této práce. Mé poděkování patří též RNDr. Petru Pikalovi za trpělivost a vstřícnost při konzultacích a společnosti Precheza a.s. za spolupráci při získávání údajů pro experimentální část této práce. Děkuji také rodičům, partnerovi a přátelům za jejich podporu.

Za institucionální podporu z projektů ICT-PU (LO1406) a SGS SP2017/58, SP2017/50 srdečně děkuji!

# Obsah

1.	Úvod	2
1.1.	Cíl práce	2
2.	Teoretická část	3
2.1.	Titanová běloba	3
2.2.	Kalcinace	4
2.1.1.	Kalcinační režim	5
2.1.2.	Doba kalcinace	5
2.2.	Anatas	6
2.3.	Impregnace	6
2.3.1.	Vliv příměsí na vlastnosti $\text{TiO}_2$	7
	Vliv $\text{K}^+$ a $\text{PO}_4^{3-}$ na vlastnosti $\text{TiO}_2$	7
	Zvýšení obsahu $\text{P}_2\text{O}_5$	8
	Zvýšení obsahu $\text{K}_2\text{O}$	9
2.4.	Metody hodnocení kalcinátu	9
2.4.1.	Hodnocení optických vlastností v šedé pastě	9
2.4.2.	Velikost částic	11
2.4.3.	Vodivost a pH vodního výluhu	11
3.	Experimentální část	12
3.1.	Kalcinace v muflové peci	12
3.2.	Kalcinace v rotační peci	22
4.	Výsledky a diskuze	23
5.	Závěr	43
6.	Literatura	44
	Seznam obrázků	45
	Seznam tabulek	46

# 1. Úvod

Při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby je jedním z nejdůležitějších, ba dokonce základních kroků, kalcinace v rotační peci. Proces kalcinace probíhá za určité teploty, která se v profilu pece mění s dobou zdržení, která je dána otáčkami kalcinační pece a jejím sklonem. Kalcinační proces lze těmito faktory v určitých mezích měnit za účelem dosažení optimálních výsledků z hlediska optických vlastností, které jsou pro pigment určující. Kromě kalcinačního režimu je možné měnit i složení kalcinovaného materiálu, respektive ke vstupnímu materiálu přidat příměsi regulující růst krystalů, ve formě impregnačních činidel. Prvním krokem ke zjištění vlivu příměsí bylo nalézt vhodný postup pro sledování kinetiky růstu částic, metody pro jejich hodnocení a vztah mezi velikostí částic a optickými vlastnostmi pigmentu. [1, 2]

Předložená diplomová práce navazuje na mou předchozí bakalářskou práci Optimalizace kalcinační teploty při výrově  $\text{TiO}_2$ , v níž byl navržen kinetický model růstu velikosti částic anatasového typu titanové běloby, v závislosti na teplotě a době kalcinace. Experimenty probíhaly na neimpregnované anatasové pastě v muflové peci. V této diplomové práci jsem se zaměřila na sledování změn vlivem impregnace na navržený kinetický model. Pasta byla impregnována různými impregnačními činidly a poté kalcinována opět v muflové peci, a také v laboratorní rotační peci pro lepší srovnání s provozem výroby. [3]

## 1.1. Cíl práce

Cílem mé práce je zjistit vliv přidaných impregnačních činidel na kinetiku růstu velikosti částic v závislosti na době kalcinace a teplotě kalcinace. Dále ověřit, zda kinetický model dobře popisuje průběh kalcinace i v jiném typu pece.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Titanová běloba

Pigmenty jsou chemické látky organického nebo anorganického původu, s velikostí částic obvykle menší než 1  $\mu\text{m}$ , nerozpustné v disperzním prostředí. Pigmenty dále dělíme na přírodní či syntetické. Mezi nejčastější využití pigmentů patří vybarvení prostředí (nátěrové hmoty, papír, textil, plast...). Pigmenty můžeme rozdělit i podle barevného vjemu na achromatické (bílé, černé) a chromatické (barevné). [4]

Základním požadavkem pro získání kvalitního bílého pigmentu je volba výchozí sloučeniny, ze které bude pigment vyráběn. Bílý pigment nesmí v rozsahu vlnových délek 400-700 nm absorbovat záření. Současně pro dosažení vysoké barvivosti či kryvosti je vhodné, aby měl co nejvyšší index lomu. Jestliže jsou tyto krystaly vyrobeny ve správné velikosti a s vhodnou distribucí částic, pak má vzniklý pigment vysokou kryvost, což lze označit za základní požadavek na kvalitu pigmentu. Jako bílé pigmenty se v minulosti využívala řada látek, dnes je nejvíce využíván krystal  $\text{TiO}_2$ . Tato sloučenina má jeden z nejvyšších indexů lomu mezi bílými látkami, je tepelně stálá a chemicky značně odolná, není zdraví škodlivá. Titanová běloba se vyskytuje v několika modifikacích, které jsou vyobrazeny níže, viz Obr. 1. Pro přípravu pigmentu se využívá anatasového a rutilového typu. Další modifikací je brookit, ale za normálního tlaku a teploty lze považovat za stálou modifikaci pouze rutil. Obě používané modifikace se od sebe liší krystalovou strukturou a některými fyzikálními vlastnostmi. Při použití oxidu titaničitýho jako bílého pigmentu je nutné splnit následující podmínky: [5, 6]

- Připravit čirý krystal  $\text{TiO}_2$  anatasové nebo rutilové modifikace s požadovanou velikostí krystalů a distribucí částic

Bílé pigmenty jsou typické pro svoji vlastnost odrazu viditelného spektra záření, v ideálním případě dojde k úplnému odrazu a remisi denního světla v celém rozsahu viditelné oblasti spektra. Typickým a průmyslově nejvýznamnějším bílým pigmentem je titanová běloba. Oxid titaničitý, se sumárním vzorcem  $\text{TiO}_2$ , je pigment s vysokým rozptylem světla, který je dán vysokým indexem lomu. Jedná se o nejstabilnější sloučeninu titanu a kyslíku, což je způsobeno optimálním počtem elektronů u obou z prvků.  $\text{TiO}_2$  je polovodičem, tajícím při teplotním rozmezí od 1560 °C do 1860 °C v závislosti na krystalové struktuře. Průmyslová výroba pigmentového  $\text{TiO}_2$  probíhá dvěma základními postupy – chloridovým a sulfátovým –

z různých surovin. Blíže jsem se oběma typům výroby věnovala ve své bakalářské práci s názvem optimalizace kalcinační teploty při výrobě  $\text{TiO}_2$ . [7]



Obr. 1  $\text{TiO}_2$  – rutil, anatas, brookit [8]

## 2.2. Kalcinace

Kalcinace je proces technologie, při kterém se ze vstupního materiálu vytváří kalcinát s pokud možno optimální velikostí primárních krystalů. V provozní kalcinační peci, přímo vytápěné topným plynem, se utvářejí pigmentové částice, které definují základní vlastnosti konečného pigmentu. Aby bylo možno tyto vlastnosti regulovat, nebo řídit, je nutno znát jejich fyzikální podstatu a možnost jejich ovlivnění kalcinačním procesem, nebo složením kalcinovaného materiálu. Prvním předpokladem pro řešení této problematiky je znalost požadovaných vlastností pigmentu. Kalcinační proces je možno realizovat na různých zařízeních a výsledný produkt má již z volby použitého zařízení, odlišné výstupní vlastnosti. V podstatě je možno tento proces vést na stacionárních, rotačních nebo fluidních pecích. Každý z těchto postupů má jisté výhody i nevýhody. Zásadně mění ale požadavky na zpracované meziprodukty. V Precheze je využíváno rotačních bubnových kalcinačních pecí, které jsou vytápěny topným plynem. [9]

Kalcinace je proces, při kterém přechází amorfni směs hydratovaného  $\text{TiO}_2$  do krystalické formy. V první fázi dochází při cca 100–450°C k odpaření volné a uvolnění krystalické vody, materiál během sušení granulujeme a přibližně od 550°C se začínají rozkládat sírany za uvolnění oxidů síry. Od této teploty také začíná znatelný růst krystalů a rychlost růstu se s rostoucí teplotou zvyšuje. Podmínkou procesu růstu je přímý styk částic, ze kterých má krystal vyrůst. Z toho lze usoudit, že procesu se bezpodmínečně musí zúčastnit i kapalná fáze. Vznik kapalně fáze zajišťují některé impregnační příměsi a vytvářejí tak vhodné podmínky ke vzniku primárních částic. Další růst a vývoj pigmentových částic je dán kalcinačním procesem. Můžeme tedy ovlivnit velikost částic a jejich povrchové vlastnosti. Velikost částic je dána sintrací primárních částic. Tento proces a jeho rychlost (v určitém rozmezí) závisí na teplotě,



při které probíhá. Proces je obdobný, jako krystalizace z roztoku. Probíhá na povrchu již vzniklých částic, a to konstantní rychlostí závislou na teplotě. Aby docházelo k růstu, již vzniklých krystalů, pak musí být rychlost krystalizace shodná s postupným zakonzentrováváním roztoku. Jestliže tyto rychlosti shodné nejsou, dojde buď k zastavení růstu krystalů, nebo ke vzniku nových center. U rekystalizace pevné fáze se z procesu vytrácí koncentrační gradient, který je pak nahrazen povrchem vzájemného styku a vzhledem k jeho snižování, v důsledku růstu velikosti částic, se růst částic zpomaluje s jejich velikostí. Pro předem definované složení je tedy velikost částic kalcinátu ovlivnitelná pouze teplotou a dobou kalcinace. Vzájemný vztah mezi teplotou a dobou kalcinace je kalcinační režim. [10, 11, 12]

### ***2.1.1. Kalcinační režim***

Kalcinační režim je faktor, který významně ovlivňuje konečnou kvalitu kalcinátu. Dosažení optimálních pigmentových vlastností je možné jen v určitém teplotním intervalu. Při nízkých kalcinačních teplotách některé děje neproběhnou, při vysokých teplotách se zase smazává vliv impregnačních přísad. V rozmezí těchto teplot závisí výsledek kalcinačního procesu na teplotě a na době kalcinace, tudíž na celkovém množství tepla, který systém převezme.

V rotační kalcinační peci, kterou kalcinovaný materiál plynule prochází, není možno jednoznačně definovat kalcinační teplotu. Kalcinační pec pracuje jako protiproudý výměník tepla. Kalcinovaný materiál do kalcinační oblasti vstupuje s jistou teplotou, postupně se ohřívá a s jistou teplotou kalcinační pec i opouští. Spaliny zemního plynu, které postupují proti proudu materiálu, jsou naopak postupně ochlazovány. Teplota kalcinace proto nemůže být jednoznačně určena. [7]

### ***2.1.2. Doba kalcinace***

Význam doby kalcinace, jak již bylo řečeno, je značný. Obecně by se dalo konstatovat, že čím bude doba kalcinace při daném kalcinačním režimu delší, tím větší velikosti částic dosáhneme. Z kinetického modelu ale jasně vyplývá, že růst krystalů, za konstantních teplotních podmínek, neprobíhá konstantní rychlostí, jak se dříve mylně předpokládalo. Také velikost částic nemůže růst do nekonečna, každá kalcinační teplota má své limity velikosti částic, na kterou můžou částice narůst.

## 2.2. Anatas

Anatas má mnoho různých využití. Používá se nejčastěji v papírenském a potravinářském průmyslu, při výrobě vláken a nátěrových hmot. Při tomto využití se od výrobku očekává především, že musí mít dobrou kryvost, vysokou bělost a dobrou dispergovatelnost. Historickým vývojem se dospělo k takovému kalcinačnímu režimu, při němž bylo snahou dosažení vysoké bělosti. Toho bylo dosaženo snížením kalcinačních teplot a zavedením tzv. měkké kalcinace. Dosahovaná barvivost však nebyla úplně optimální, čímž nebylo dosahováno ani požadované kryvosti. Nebyly dosahovány ani jiné zpracovatelské vlastnosti, které souvisejí s dispergovatelností. [4, 5]

U anatasů určených pro potravinářské účely se požaduje zvýšení opacity, které se dosahuje pouze změnou kalcinačního režimu. U výrobků pro výrobu vláken se požaduje dosažení nízké viskozity suspenze, čehož lze dosáhnout rovněž zvýšením teploty při kalcinaci a úpravou složení impregnačních příměsí. Pro výrobu anatasu se v současné době využívá jednoho kalcinačního režimu. Režim kalcinace je nutno volit tak, aby odpovídal většímu počtu zpracovatelských vlastností než je barvivost a bělost. Kalcinovaný materiál by měl projít při kalcinaci teplotou vyšší než 920°C, při které se mění reologické vlastnosti vodných disperzí. Lze předpokládat, že se za těchto vyšších teplot dosáhne stabilnější kvality kalcinátu.

## 2.3. Impregnace

Při výrobě titanové běloby sulfátovým způsobem se vychází z minerálu ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ten kromě hlavních složek, kterými jsou  $\text{FeO}$  a  $\text{TiO}_2$ , obsahuje řadu dalších prvků, jejichž obsah značně kolísá v závislosti na nalezišti. Příměsi obsažené v gelu hydratovaného oxidu titaničitého sloužícího jako vstupní materiál pro kalcinaci výroby titanové běloby zásadním způsobem ovlivňují procesy, ke kterým při jeho kalcinaci dochází. Ovlivňují růst krystalů a fázovou přeměnu anatasu na rutil. Příměsi lze rozdělit na látky pocházející ze vstupní suroviny a na sloučeniny úmyslně přidané, tzv. impregnační činidla. Důvody pro přidávání jednotlivých impregnačních činidel jsou různé, jejich dávkování je řízeno. Některá impregnační činidla slouží např. k maskování škodlivých vlivů doprovodných látek ze vstupní suroviny, jejichž obsah v gelu je úměrný jejich koncentraci v ilmenitu. Mezi základní impregnační přísady patří  $\text{KOH}$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Jejich obsah je v kalcinátu vyjadřován jako obsah  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$  v hmotnostních procentech k obsahu  $\text{TiO}_2$ . [13, 14, 15]

### **2.3.1. Vliv příměsí na vlastnosti $TiO_2$**

Hlavním cílem všech výrobních procesů zařazených před kalcinací, je připravit  $TiO_2$  o co největší čistotě. Požadavek na co největší čistotu je dán tím, že i velmi nízký obsah některých příměsí, dokáže změnit zabarvení krystalu nebo jeho tvar. Sulfátovým způsobem výroby  $TiO_2$  z rudy ilmenitu ale neumožňuje dosáhnout tak čistého  $TiO_2$ , jako díky chloridovému způsobu výroby. Některé prvky v gelu bohužel zůstávají a vytvářejí tzv. prvkové pozadí. Jejich vliv se eliminuje přidávkem jiných solí s cílem potlačit jejich negativní vliv. [16]

Takovými nebezpečnými a barevnost vnášejícími ionty (=chromofory) mohou být např.  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ , které i ve stopovém množství výrazně snižují bělost. V praxi se ze suroviny do titanové běloby dostávají především  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  a  $Nb^{5+}$ . Železo je možné v průběhu technologie vymýt až na úroveň jednotek ppm, kdy se již jeho vliv projevuje jen velmi málo. Chrom bývá přítomen v desetinách jednotek ppm, přesto i v takto nízké koncentraci snižuje bělost, což lze nejlépe vidět při porovnání produktů získaných z ilmenitů s různým obsahem chromu. Zatímco v případě uvedených dvou iontů, je jedinou rozumnou možností jejich odstranění a v případě chromu jeho nevnesení do technologie vůbec, existuje v případě niobu možnost potlačit jeho vliv přidávkem iontů  $Al^{3+}$ . [14]

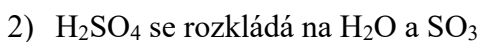
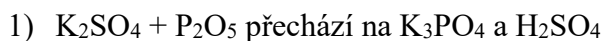
Taktéž velikost primárních částic je nutné regulovat. Pro získání pigmentu požadované kvality, je nutné zvolit optimální velikost částic a jejich vhodnou distribuci. Čirost, barvu, tvar a charakter krystalu lze ovlivnit přidávkem solí některých kovů. Ovlivnění velikosti částic se provádí přidávkem a nastavením množství a vzájemného poměru mezi obsahy  $K_2O$  a  $P_2O_5$ . Přídavek těchto činidel se provádí v impregnaci nadávkováním impregnačních činidel do gelu  $TiO_2$  před jeho vstupem do kalcinační pece. [17]

#### ***Vliv $K^+$ a $PO_4^{3-}$ na vlastnosti $TiO_2$***

Obsah iontů  $K^+$  a  $PO_4^{3-}$  v gelu  $TiO_2$  je řízen jeho impregnací  $KOH$  a  $H_3PO_4$ . Značná část iontů  $PO_4^{3-}$  ale pochází již ze vstupní suroviny ilmenitu, jehož složení je dosti proměnlivé. Množství iontů  $K^+$  pocházející ze suroviny je oproti tomu zanedbatelné.

Při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby, je přídavek solí obou prvků standardní technologický postup, pro zajištění dobrého výsledného produktu. Přídávkem těchto prvků se reguluje růst velikosti, tudíž se upravují základní optické vlastnosti konečného pigmentu. V technologickém procesu vystupují oba prvky ve vzájemné interakci. Mechanismus jejich působení je patrně velmi složitý, výrazně závisí na kalcinační teplotě. Lze předpokládat, že část

reakcí probíhá v tavenině. Vzájemný poměr obsahu částic  $K^+$  a  $PO_4^{3-}$  ovlivňuje obsah síry v kalcinátu, při výrobě rutilu pak ovlivňuje i rychlost rutilizace. Chemismus jejich působení je dán pravděpodobně těmito rovnicemi:



Především první reakce je silně závislá na kalcinační teplotě.

Ze závislosti lze usoudit, že:

- Čím je vyšší obsah  $P_2O_5$ , tím je nižší konečný obsah S v kalcinátu.
- Čím je vyšší obsah  $K_2O$ , tím je vyšší konečný obsah S v kalcinátu.

Obě závislosti jsou ale řízeny teplotou. Čím je teplota vyšší, tím je výtěžek obou reakcí vyšší a tím nižší je obsah síry v konečném produktu. Obsah síry v kalcinátu je pak mírou prokalcinování pasty a ovlivňuje i další kvalitativní parametry, především tedy reologické parametry. [7]

### ***Zvýšení obsahu $P_2O_5$***

Zvýšení obsahu  $P_2O_5$  vede ke zmenšení velikosti částic, v důsledku snadnějšího uvolnění síry. To se projevuje jako snížení nutné kalcinační teploty. Kalcinát pak získává vyšší bělost, která se ale nemusí projevit ve všech pojivových systémech, na úkor barvivosti. Jestliže snížíme nutnou kalcinační teplotu, vede to k tomu, že finální kalcinát je měkčí a lepivější. Tyto okolnosti vedou ke zhoršení melitelnosti, kalcinát se lepí na stěnách mléčného zařízení, může se hůře dispergovat a snadněji může tvořit agregáty či aglomeráty. Vliv zvýšeného obsahu  $P_2O_5$  je možné eliminovat vyšší kalcinační teplotou. Při vyšších teplotách se vliv vyššího obsahu  $P_2O_5$  vytrácí. [7, 17]

Lze konstatovat, že zvyšování obsahu  $P_2O_5$  vede ke snížení barvivosti, zvýšení bělosti a projevuje se i závislost s velikostí částic. Příčinou změny optických parametrů je tedy především změna velikosti částic. Vliv poměru  $K_2O/P_2O_5$  se vzrůstající teplotou kalcinace klesá a jeho změna má význam pouze v určitém teplotním intervalu.

## ***Zvýšení obsahu $K_2O$***

KOH z impregnačního roztoku přechází na síran draselný a při vysokých teplotách v kalcinační peci dále na  $K_3PO_4$ . Tento přechod nás vede k tomu, že optimální optické parametry kalcinátu jsou dosažitelné pouze při vyšších teplotách. Při vyšších kalcinačních teplotách totiž dosáhneme většího nárůstu primárních částic. Přídavek  $K_2O$  vede ke zvýšení barvivosti na úkor snížení bělosti a podtónu a vede ke zvýšení vodivosti kalcinátu. Rozhodujícím faktorem ale není absolutní obsah  $K_2O$ , ale jeho poměr s  $P_2O_5$ . Optimální nastavení poměru  $K_2O$  a  $P_2O_5$ , spolu s nastavením teplotního režimu kalcinace umožňuje dosáhnout kalcinačního produktu s optimálními pigmentovými a zpracovatelskými vlastnostmi. [7]

## **2.4. Metody hodnocení kalcinátu**

Metody hodnocení kalcinátu můžeme rozdělit do dvou částí. Část metod pro hodnocení kalcinátu nevyžaduje jeho úpravu po kalcinaci, řadíme sem např.: tvrdost, pH či vodivost vodného výluhu. Pro stanovení ostatních parametrů, zejména optických vlastností, je nutné kalcinát předem pomlít.

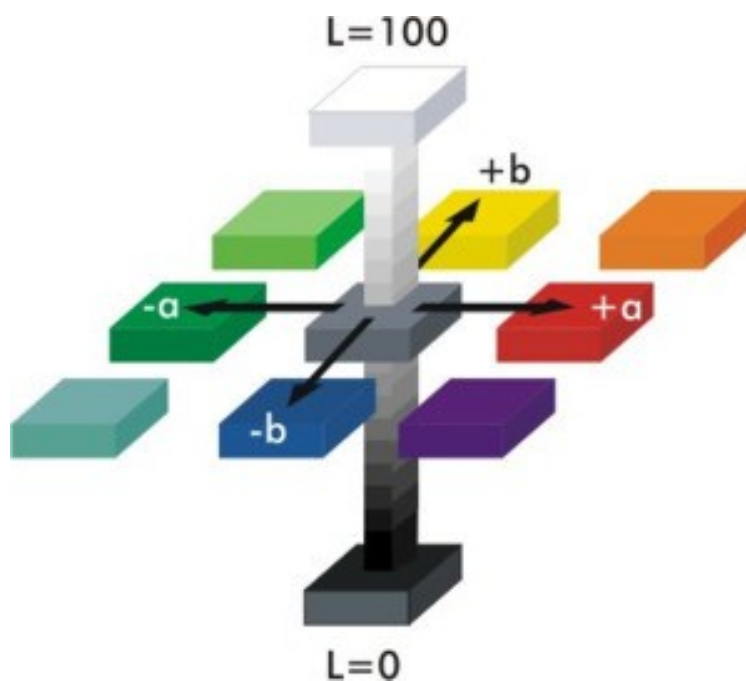
Pro vyhodnocení vzorků byly zvoleny, stejně jako v bakalářské práci, optické parametry (barvivost, podtón,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), velikost částic a nově vodivost kalcinátu, kterou bylo nutno zohlednit z důvodu impregnace. [3, 14]

### ***2.4.1. Hodnocení optických vlastností v šedé pastě***

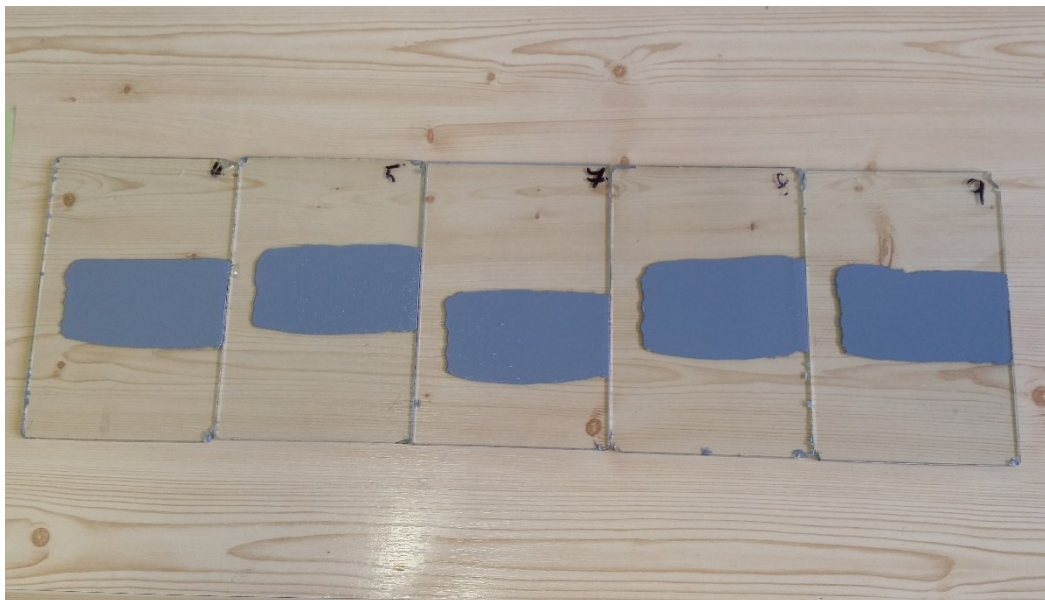
Jednu z klíčových vlastností pigmentů vyjadřuje barvivost. Lze ji definovat jako schopnost zabránit průchodu světla prostředím, ve kterém je pigment dispergován. Obecně ji lze také vyjádřit, jako vlastnost jednoho pigmentu změnit barevný odstín jiného pigmentu. Ke stanovení barvivosti je využíváno měření tzv. remisní křivky šedé pasty. Šedá pasta (viz Obr. 3) je laboratorně připravována z černého materiálu (momentálně jsou využívány saze), bílého pigmentu a lněného oleje. Abychom eliminovali vliv proměnlivosti surovin, roztírání a další okolnosti vedoucí k nepřesnému výsledku, využívá se porovnání se standardním pigmentem. Pro vyhodnocení slouží systém CIE, vytvořený Mezinárodní komisí pro osvětlení, která zavedla systém barevného prostoru v X, Y a Z souřadnicích. Ty jsou poté přepočteny na parametry  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$ , které lépe odpovídají vizuálnímu vjemu barevných diferencí. Pro bílé pigmenty jsou dostačující jen dvě hodnoty, a to  $L^*$  a  $b^*$ , kde souřadnice  $L^*$  značí jas a podle hodnoty  $\Delta L^*$  se



odečte příslušná barvivost. Souřadnice  $b^*$  odpovídá barevnému podtónu, tedy rozmezí modré a žluté. Zobrazení barev a odpovídajících souřadnic v prostoru je názorně vyobrazeno na obrázku níže, viz Obr.2. [18]



Obr. 2. CIELab diagram rozložení barev v prostoru. [19]



Obr. 3 Nátahy šedých past

### **2.4.2. Velikost částic**

Kalcinát je možné charakterizovat vlastnostmi ryze fyzikálními či chemickými, případně jejich vzájemnou kombinací. Mezi nejvýznamnější fyzikální vlastnosti řadíme velikost částic. V průmyslovém měřítku je nemožné vyrobit pigment, který by obsahoval jen částice o shodné velikosti (monodisperzní systém). Vždy lze dosáhnout pouze systému s určitou distribucí obsažených částic (polydisperzní systém). Metody využívané k měření velikosti částic jsou založeny na různých fyzikálních principech. Mezi nejčastěji využívané patří: [20]

- síťová analýza
- mikroskopické metody (světelná, elektronová mikroskopie)
- sedimentační metody
- metody založené na ohybu a rozptylu světla
- metody založené na změně elektrické vodivosti, aj.

Měření velikosti částic je spjato s řadou problémů, žádná metoda však není univerzální. Zásadní vliv na konečný výsledek má příprava vzorku před měřením, zejména způsob dispergace a dále princip metody měření. Tato problematika již byla řešena v rámci mé bakalářské práce, kde bylo nakonec rozhodnuto o nejvhodnější metodě měření velikosti krystalů v rámci těchto experimentů, a to RTG difrakce. [3, 10, 17]

### **2.4.3. Vodivost a pH vodního výluhu**

Hodnota vodivosti závisí na teplotě, při které vodný výluh měříme, dále na koncentraci a typu přítomných iontů. Měření vodivosti nepatří mezi náročné metody, ale je nutné dodržet stejný postup při přípravě vodného výluhu. Jestliže se postup testování změní, výrazně to ovlivní výsledek. Pro přípravu vodného výluhu titanové běloby se vždy využívá deionizovaná voda, speciální varné kuličky a sklo, u kterého nesmí při varu dojít k žádnému vyluhování solí do výluhu. [4]

Kyselé či zásadité látky v pigmentu se mohou projevit nežádoucí chemickou reakcí s ostatními komponentami ve formulaci nátěrové hmoty, papírů a plastů, což jsou hlavní z aplikací využití anatasu. Míra kyselosti nebo zásaditosti se určuje pomocí pH vodného výluhu titanové běloby.

Postup při přípravě vodného výluhu je následovný: navážíme 10g vzorku kalcinátu do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100ml, přidáme varné kuličky a doplníme deionizovanou vodou po rysku do objemu 100ml. Poté přiklopíme hodinovým sklíčkem, přivedeme k varu a vaříme po dobu 5 minut. Po zchladnutí na teplotu 25°C u výluhu změříme hodnotu vodivosti a pH pomocí elektrod. Výluhy a měřící zařízení je vyobrazeno na obrázku níže, viz Obr. 4.



Obr. 4. Vodní výluhy kalcinátů

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Kalcinace v muflové peci

První část experimentů byla provedena v rámci bakalářské práce z anatasové pasty odebrané v roce 2014 (19.8.2014, vstup do kalcinační pece B). Pasta byla vysušena a homogenizována pomletím pomocí mlýnku Alpine UPZ 100, v režimu 8000 otáček za minutu. Zhomogenizovaná pasta byla kalcinována při teplotách 800, 850, 900, 950 a 1000°C. Doby kalcinace byly 30, 60, 120, 240 a 360 min pro teplotu 800°C a 15, 30, 60, 120 a 240 min při teplotách vyšších. Vzorky byly do pece vkládány při dané teplotě. Po kalcinaci byly vzorky pomlety pomocí planetového mlýnku Pulverisette 7, v režimu 5g pigmentu, 5 kuliček, 400 otáček, 15 minut. Byla provedena analýza velikosti částic různými postupy a změřeny optické parametry běžným postupem. V práci bylo uvedeno, že optimální teplota pro nejvyšší barvivost se pohybuje v oblasti 900-1000°C a uvedena optimální velikost částic při této teplotě. [3]

Pro sledování kinetiky bylo zvoleno měření krystalitů, které je snazší než měření velikosti částic pomocí elektronového mikroskopu, v oblasti částic menších než 100 nm spolehlivější než jiné způsoby měření (DLS, LS, odstředivka) a nezávisí na dispergaci a v určité míře ani na mletí. Ne u všech vzorků mohly být změřeny optické vlastnosti. Metoda měření barvivosti v šedé pastě je optimalizována pro částice pigmentu a tudíž při větších odchylkách od pigmentové velikosti částic není schůdná. Mezi naměřenou velikostí krystalitů a optickými parametry je možné nalézt poměrně jednoduchou závislost. Je patrné, že optimální velikost krystalitů pro barvivost (140-220 nm) a podtón (50-140 nm) není stejná a je tak nutné hledat určitý kompromis. To ostatně bylo nalezeno a uvedeno již v předcházející bakalářské práci.

Dne 1.7.2015 bylo odebráno cca 10kg anatasové suspenze z provozu výroby titanové běloby, v části po druhém stupni filtrace před impregnací. Samotné impregnaci předchází několik nezbytných úkonů pro určení přesné dávky impregnačního činidla k danému množství suspenze.

- Stanovení hustoty

Předem zvážený odměrný válec, seřezán přesně na objem 100ml, byl naplněn analyzovaným vzorkem vytemperovaným na 60°C. Bylo nezbytné, aby hladina roztoku byla zarovnána přesně s horním okrajem odměrného válce. Poté byl zvážen odměrný válec znovu i se vzorkem.

Výpočet:  $\rho = (m_2 - m_1) / V$

kde  $m_1$  ... hmotnost prázdného válce [g]

$m_2$  ... hmotnost válce se vzorkem [g]

$V$  ... objem válce [ml]

$$\rho = (240,24 - 111,06) / 100 = 1,2918 \text{ g/ml} = \mathbf{1291,8 \text{ g/l}}$$

- Stanovení koncentrace  $\text{TiO}_2$  v suspenzi

Určení koncentrace bylo nutné pro další výpočet množství impregnačních činidel. Dávka činidel se stanovuje k obsahu  $\text{TiO}_2$  v suspenzi, který je proměnlivý.

$$C \text{ TiO}_2 = (1,238 \cdot \rho) - 1233 = (1,238 \cdot 1291,8) - 1233 = \mathbf{366,25 \text{ g/l}}$$

- Stanovení zbytku po žíhání

Cílem tohoto stanovení, bylo zjistit navážku suspenze, která by obsahovala 0,5kg  $\text{TiO}_2$ .

Přibližně 10g vzorku v porcelánovém kelímku bylo žíháno v kalcinační peci při teplotě  $860^\circ\text{C}$  po dobu 30 minut. Vzorek musel být před kalcinací dokonale vysušen v sušárně při teplotě  $105^\circ\text{C}$  po dobu asi 5hodin, aby nedocházelo k vyprskávání. Zbytek po žíhání se stanovil vážkově. Kalcinát byl následně mletý na mlýnku Pulverisette 2 po dobu 5min a odeslán k rentgenové analýze pro stanovení obsahu prvků, viz Tab.1.

Výpočet:  $Z = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) \cdot 100$

kde  $m_0$  ... hmotnost prázdného kelímku

$m_1$  ... hmotnost kelímku se vzorkem

$m_2$  ... hmotnost kelímku s vyžíhaným vzorkem

$m_0 = 45,44 \text{ g}$

$m_1 = 131,49 \text{ g}$

$m_2 = 69,98 \text{ g}$

$$Z = (69,98 - 45,44) / (131,49 - 45,44) \cdot 100 = \mathbf{28,52 \% \text{ TiO}_2}$$

$m_3$  ... hmotnost kalcinátu =  $(m_2 - m_1)$

100g suspenze .....28,52g  $\text{TiO}_2$

X g suspenze.....500g  $\text{TiO}_2$

$$X = (100 \cdot 500) / 28,52 = \mathbf{1753, 16 \text{ g suspenze}}$$

Tab. 1 Výsledky z RTG – Stanovení obsahu prvků

% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,000
%C	0,200
%Fe	0,000
<b>%<math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	<b>0,041</b>
% $\text{Na}_2\text{O}$	0,015
% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,150
<b>%<math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	<b>0,125</b>
%S	0,061
% $\text{SiO}_2$	0,000
% $\text{TiO}_2$	99,630
% $\text{ZrO}_2$	0,028



- Příprava impregnačních činidel

#### K<sub>2</sub>O: impregnační činidlo KOH

Činidlo bylo připraveno rozpouštěním pevného KOH v demineralizované vodě na požadovanou koncentraci 75g K<sub>2</sub>O/l.

Výpočet:  $m_{\text{KOH}} = 1,191 \cdot m_{\text{K}_2\text{O}} \cdot (100/85)$ ,

kde 1,191 je přepočítávací faktor

$m_{\text{KOH}} = 75\text{g}$

$m_{\text{KOH}} = 1,191 \cdot 75 \cdot (100/85)$

$m_{\text{KOH}} = 105,09\text{g}$

#### P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : impregnační činidlo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Činidlo bylo připraveno smícháním 120ml 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 1000ml demineralizované vody

- Test impregnačních činidel

KOH: Byly připraveny 2 kalcinační kelímky se suspenzí, o hmotnosti přibližně 80g. Do prvního kelímku byl přidán 1ml KOH a do druhého kelímku bylo přidáno 1,5ml KOH. Objem kelímků byl důkladně promíchán a vložen do sušárny ECOCELL, kde byla suspenze sušena při 105°C přibližně 4 hodiny. Vysušená pasta byla dále kalcinovaná při teplotě 940°C po dobu 80min a poté znovu zvážena. Vzorek byl mletý na mlýnku Pulverisette 2 po dobu 5min. Takto připravený vzorek byl odeslán k rentgenové analýze pro stanovení obsahu K<sub>2</sub>O, viz Tab. 2.

Výpočet: Kelímek č.1 s přídavkem 1ml KOH

$m_0$  prázdného kelímku = 42,81g

$m_1$  kelímku+suspenze = 124,49g

$m_2$  kelímku s vyžíhaným vzorkem = 65,72g

zbytek po žíhání kalu [%] =  $(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) \cdot 100$

$z = (65,72 - 42,81) / (124,49 - 42,81) \cdot 100 = \mathbf{28,05\%}$

Kelímek č.2 s přidavkem 1,5ml KOH

$m_0$  prázdného kelímku = 43,04g

$m_1$  kelímku + suspenze = 126,53g

$m_2$  kelímku s vyžíhaným vzorkem = 66,58g

zbytek po žihání kalu [%] =  $(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) \cdot 100$

$$z = (66,58 - 43,04) / (126,53 - 43,04) \cdot 100 = \mathbf{28,19\%}$$

Tab. 2 Výsledky z RTG – Test impregnačních činidel

	Vzorek č.1	Vzorek č.2
Obsah K <sub>2</sub> O [%]	<b>0,461</b>	<b>0,327</b>

Kelímek č.1

$m_3$  vzorek po vyžihání = 22,91g

1ml KOH .....22,91g TiO<sub>2</sub>

X ml KOH.....100g TiO<sub>2</sub>

$$X = (1 \cdot 100) / 22,91 = \mathbf{4,4ml\ KOH/100g\ TiO_2}$$

4,4ml KOH .....0,461% K<sub>2</sub>O

1ml KOH.....x % K<sub>2</sub>O

$$X = (1 \cdot 0,461) / 4,4 = \mathbf{0,105\% \ K_2O}$$

Kelímek č.2

$m_3$  vzorek po vyžihání = 23,54g

1,5ml KOH .....23,54g TiO<sub>2</sub>

X ml KOH .....100g TiO<sub>2</sub>

$$X = (100 \cdot 1,5) / 23,54 = \mathbf{6,37\ ml\ KOH}$$

6,37ml KOH.....0,327% K<sub>2</sub>O

1,5ml KOH..... x % K<sub>2</sub>O

$$X = (1,5 \cdot 0,327) / 6,37 = \mathbf{0,077\% \ K_2O}$$

**0,09 g K<sub>2</sub>O ≈ 1ml KOH**

Běžné provozní hodnoty impregnačních činidel jsou pro  $K_2O = 0,2\%$  a pro  $P_2O_5 = 0,275\%$  v kalcinátu. Pro pokus byly zvoleny 3 hladiny obsahu  $K_2O$  a 3 hladiny obsahu  $P_2O_5$ , a to vždy poloviční a dvojnásobné množství oproti běžnému provoznímu obsahu a hladina stejná s provozní hodnotou. Dále byla provedena i kalcinace vzorku bez jakékoliv impregnace.

#### Výpočet množství impregnačních činidel

$K_2O$ : 0,1%    100g  $TiO_2$  .....0,1%  $K_2O$   
                   500g  $TiO_2$  ..... x %  $K_2O$   
 $X = (0,1 \cdot 500)/100 = 0,5\% K_2O$

1ml KOH .....0,09g  $K_2O$   
 X ml KOH ..... 0,5g  $K_2O$   
 $X = (1 \cdot 0,5)/0,09 = \mathbf{5,6ml KOH}$

0,2% 100g  $TiO_2$  .....0,2%  $K_2O$   
                   500g  $TiO_2$  ..... x %  $K_2O$   
 $X = (0,2 \cdot 500)/100 = 1\% K_2O$

1ml KOH .....0,09g  $K_2O$   
 X ml KOH ..... 1g  $K_2O$   
 $X = (1 \cdot 1)/0,09 = \mathbf{11,11ml KOH}$

0,4% 100g  $TiO_2$  .....0,4%  $K_2O$   
                   500g  $TiO_2$  ..... x %  $K_2O$   
 $X = (0,4 \cdot 500)/100 = 2\% K_2O$

1ml KOH .....0,09g  $K_2O$   
 X ml KOH ..... 2g  $K_2O$   
 $X = (1 \cdot 2)/0,09 = \mathbf{22,22ml KOH}$

$P_2O_5$ : 0,138% 0,138 – 0,125 = 0,013%,

-> kde hodnota 0,125 je obsah  $P_2O_5$  již obsažený ve vzorku z původního materiálu, který je nutné zohlednit

100g  $TiO_2$  .....0,013%  $P_2O_5$   
 500g  $TiO_2$  ..... x%  $P_2O_5$   
 $X = (500 \cdot 0,013)/100 = 0,065\% P_2O_5$

1ml  $H_3PO_4$  .....0,106g  $P_2O_5$   
 Xml  $H_3PO_4$  .....0,065g  $P_2O_5$   
 $X = (1 \cdot 0,065)/0,106 = 0,613ml H_3PO_4$

$$0,275\% \quad 0,275 - 0,125 = 0,15\%,$$

-> kde hodnota 0,125 je obsah  $P_2O_5$  již obsažený ve vzorku z původního materiálu, který je nutné zohlednit

$$\begin{aligned} 100\text{g TiO}_2 &\dots\dots\dots 0,15\% P_2O_5 \\ 500\text{g TiO}_2 &\dots\dots\dots x\% P_2O_5 \\ X &= (500 \cdot 0,15)/100 = 0,75\% P_2O_5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1\text{ml H}_3\text{PO}_4 &\dots\dots\dots 0,106\text{g P}_2\text{O}_5 \\ X\text{ml H}_3\text{PO}_4 &\dots\dots\dots 0,75\text{g P}_2\text{O}_5 \\ X &= (1 \cdot 0,065)/0,106 = 7,075\text{ml H}_3\text{PO}_4 \end{aligned}$$

$$0,55\% \quad 0,55 - 0,125 = 0,425\%,$$

-> kde hodnota 0,125 je obsah  $P_2O_5$  již obsažený ve vzorku z původního materiálu, který je nutné zohlednit

$$\begin{aligned} 100\text{g TiO}_2 &\dots\dots\dots 0,425\% P_2O_5 \\ 500\text{g TiO}_2 &\dots\dots\dots x\% P_2O_5 \\ X &= (500 \cdot 0,425)/100 = 2,125\% P_2O_5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1\text{ml H}_3\text{PO}_4 &\dots\dots\dots 0,106\text{g P}_2\text{O}_5 \\ X\text{ml H}_3\text{PO}_4 &\dots\dots\dots 2,125\text{g P}_2\text{O}_5 \\ X &= (1 \cdot 0,065)/0,106 = 20,047\text{ml H}_3\text{PO}_4 \end{aligned}$$

Naimpregnované suspenze byly vysušeny při teplotě v rozmezí 105 – 110 °C přes noc, tj. přibližně 12 hod. Dále byly vysušené vzorky pomlety na mlýnku Alpine UPZ 100, v nastaveném režimu 8000 ot/min, pro zajištění její homogenity. Poté mohl být zhomogenizovaný prášek kalcinován.

Protože zvolené 4 hladiny draslíku a 4 hladiny fosforu včetně jejich kombinace by znamenaly velký rozsah experimentů, bylo nutné redukovat počet použitých teplot. Proto byly zvoleny teploty 950 a 1000°C. Ty by měly poskytovat ve většině případů částice vhodné velikosti, blízké běžnému pigmentu. Přesto bylo provedeno přes 150 kalcinací, takže získané výsledky nelze uvést ve formě jednoduché tabulky (viz Tab. 6).

Aby mohl být ověřen kinetický model, navržený při kalcinaci neimpregnovaného materiálu v mé bakalářské práci, musel být dodržen stejný postup a podmínky i u

impregnovaného materiálu. Pro experiment byla zvolena jedna muflová pec, ve které byla ověřena teplota nastavená a skutečná, poté v ní probíhaly veškeré kalcinace.

Při pokusu bylo do přehřáté muflové pece najednou vloženo 5 kelímků s přibližně stejným množstvím vzorku a poté byly postupně vytahovány v různých časových intervalech (15min, 30min, 60min, 120min a 240min). Tímto postupem byly získány vzorky vhodné pro analýzy (viz Obr. 5) ke sledování závislosti velikosti částic na době kalcinace, která byla popsána kinetickou rovnicí. Zajímavé je i sledování vlivu délky kalcinace na optických parametrech, viz Tab. 4.



Obr. 5 Muflová pec se vzorky

Experiment byl prováděn na 15 vzorcích, které různě kombinovaly hladiny  $K_2O$  a  $P_2O_5$ , viz Tab.3



Tab. 3 Tabulka obsahu impregnačních činidel v jednotlivých vzorcích

Číslo impregnace	% K <sub>2</sub> O	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	0,1	0
2	0,2	0
3	0,4	0
4	0,1	0,138
5	0,2	0,275
6	0,4	0,55
7	0,1	0,138
8	0,2	0,275
9	0,4	0,55
10	0,1	0,138
11	0,2	0,275
12	0,4	0,55
13	0	0,138
14	0	0,275
15	0	0,55

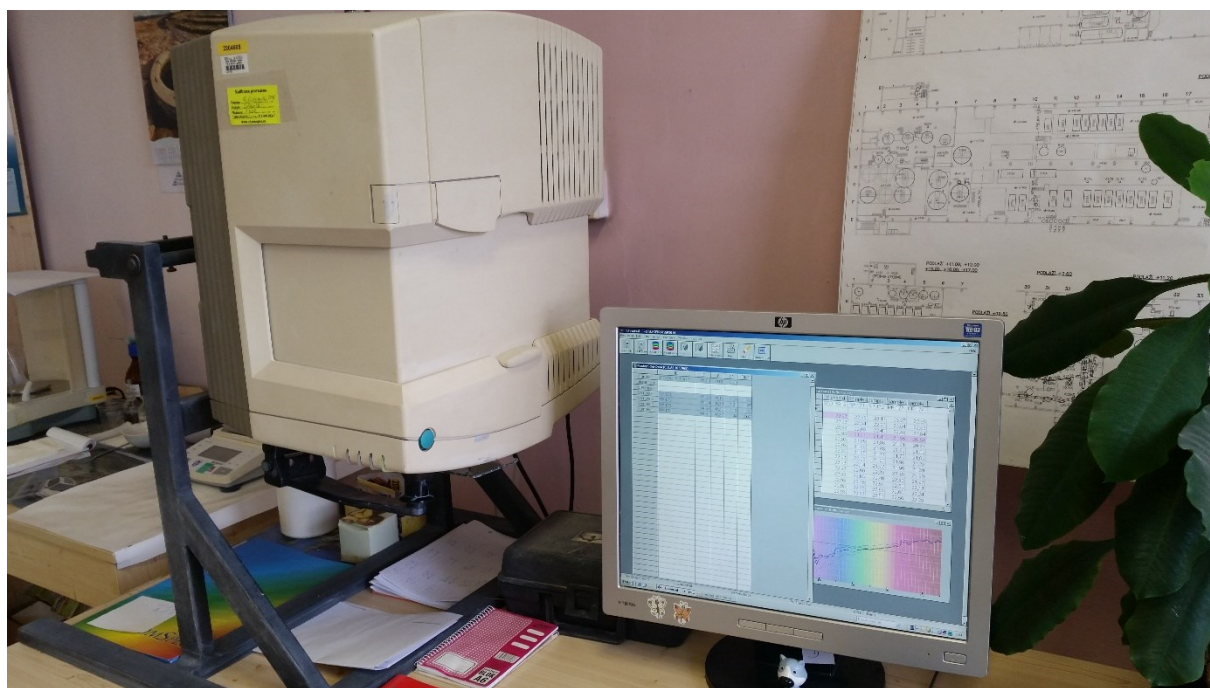
Dalším krokem bylo druhé mletí, protože v průběhu kalcinace dochází ke vzniku aglomerátů a agregátů. Tentokrát byl použit mlecí přístroj FRITSCH Pulverisette7 (rok výroby 2001) - v režimu 5 kuliček, 400 otáček, 15 minut, který je vyobrazen na obrázku níže, viz Obr. 6. Po těchto technologických operacích byl odebraný vzorek připravený na analýzy v příslušných laboratořích, zkoumajících optické vlastnosti (aparatura viz Obr. 7) a velikost částic.

Provedené analýzy:

- Barvivost
- Podtón
- L\*, a\*, b\*
- Velikost částic – zetasizer
- Velikost částic – RTG difrakce
- Vodivost, pH – výluhy



Obr. 6 Mlecí přístroj Pulverisette 7



Obr. 7 UltraScan XE - Přístroj měřící optické parametry v šedých pastách

### 3.2. Kalcinace v rotační peci

Při dalších experimentech byly provedeny kalcinace v laboratorní rotační peci (Obr. 8.) Vstupním materiálem byla anatasová suspenze odebraná 9. 2. 2016 z provozu výroby titanové běloby, v části po druhém stupni filtrace před impregnací. Impregnace byla provedena přidáním roztoků KOH (75 g  $K_2O/l$ ) a  $H_3PO_4$  (106 g/l) do suspenze  $TiO_2$ , ve které byl stanoven obsah  $TiO_2$  změřením hustoty. Hladina  $P_2O_5$  byla ponechána konstantní 0.275% a byly použity 4 hladiny impregnace draslíkem (0.1, 0.2, 0.3 a 0.4%  $K_2O$ ). Naimpregnovaná suspenze byla vysušena při 105°C a po podrcení protlačena sítím 1 mm.

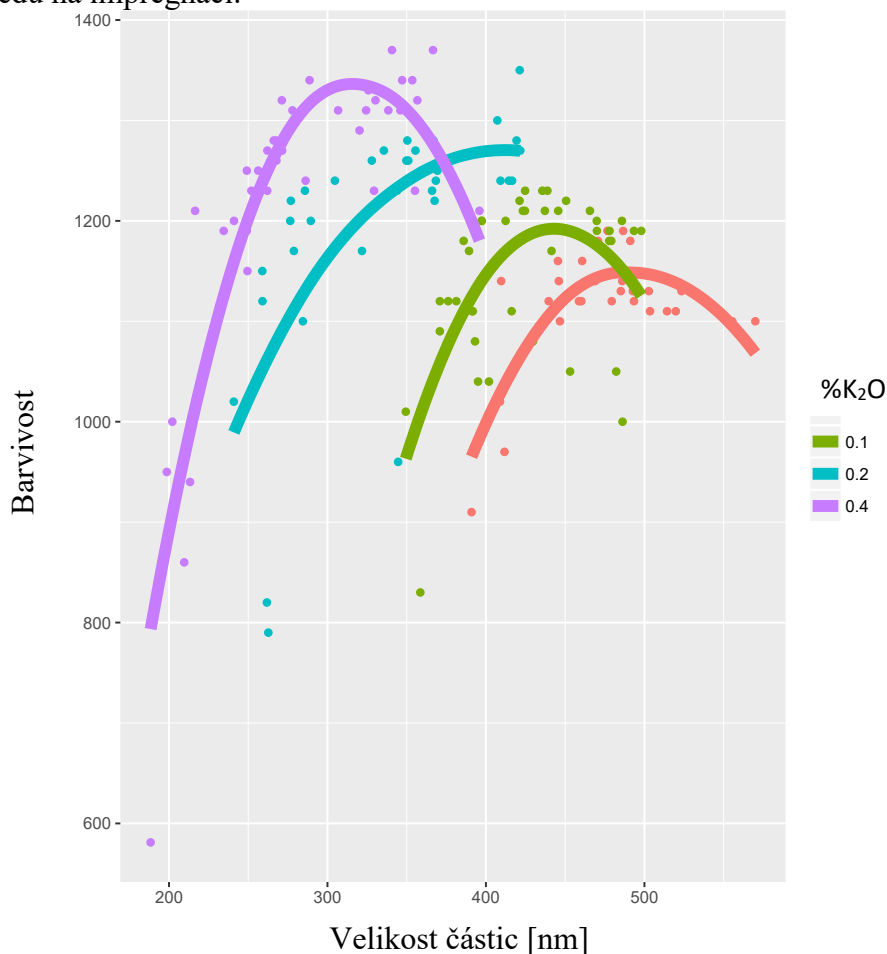
Do retorty rotační pece bylo vloženo 300g připraveného zhomogenizovaného materiálu a byla provedena kalcinace dle daného kalcinačního programu. Náhřev na konečnou 950°C byl 100 minut, výdrž při této kalcinační teplotě 15, 60, 120 a 240 minut. Po kalcinaci byl kalcinát semlet pomocí planetového mlýnku Pulverisette 7 a bylo provedeno stanovení optických parametrů (šedá pasta) a velikosti částic (DLS).



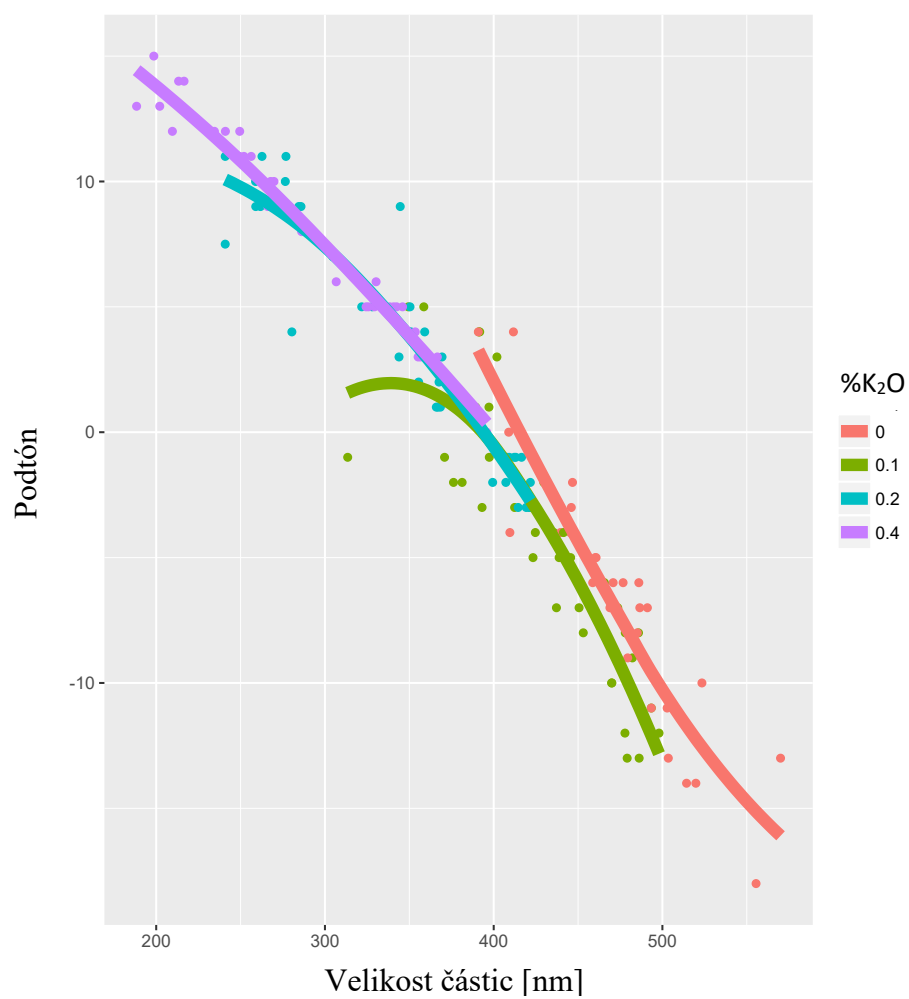
Obr. 8 Laboratorní rotační pec

## 4. Výsledky a diskuze

Výsledky šedé pasty, tedy vyhodnocení optických parametrů kalcinátů, potvrzují závislosti barvivosti a podtónu stejné jako u neimpregnované anatasové pasty, která byla zkoumána dříve (viz Obr. 9, 10 a Tab. 4, 6). Barvivost stoupá s velikostí částic pro všechny hladiny impregnace draslíkem. Vyšší hladina draslíku vede ke zvýšení maximální dosažitelné barvivosti, ale zároveň vede vyšší hladina draslíku k nižší změřené velikosti částic. Zejména u vzorků blízkých maximální barvivosti s rostoucí impregnací draslíkem výrazně klesá naměřená hodnota průměrné velikosti částic. Tento výsledek znamená, že při zvýšení impregnace draslíkem by mělo dojít ke snadnějšímu pomletí částic suchým mletím, což se projeví jak v mírném zvýšení barvivosti (dispergace v olejové pastě je důkladnější), tak v zásadním poklesu naměřené velikosti částic (částice jsou patrně pouze slepeny zvýšeným množstvím síranu draselného, který je rozpustný a snadněji se tak rozpadají při dispergaci ultrazvukem ve vodě). Obdobně je tomu i u podtónu, který ale vykazuje lineární závislost na velikost částic, bez ohledu na impregnaci.



Obr. 9 Graf závislosti barvivosti na velikosti částic a hladině draslíku v muflové peci



Obr. 10 Graf závislosti podtónu na velikosti částic a hladině draslíku v muflové peci

Tab. 4 Průměrná barvivost, podtón a velikost částic anatasového kalcinátu z muflové pece

	Teplota					
	950 °C			1000°C		
K <sub>2</sub> O [%]	Z average [nm]	Barvivost	Podtón	Z average [nm]	Barvivost	Podtón
0.0	466	1156	-5.2	515	1118	-13.0
0.1	414	1178	-2.5	479	1149	-10.1
0.2	313	1225	6.4	403	1263	-1.1
0.4	270	1272	9.3	349	1307	4.0

Při měření kinetiky růstu částic byl předpoklad, že výsledky budou odpovídat publikovaným, a že růst částic bude možné popsat mocninnou funkcí [21]

$$D = A \cdot \tau^B \quad (1)$$

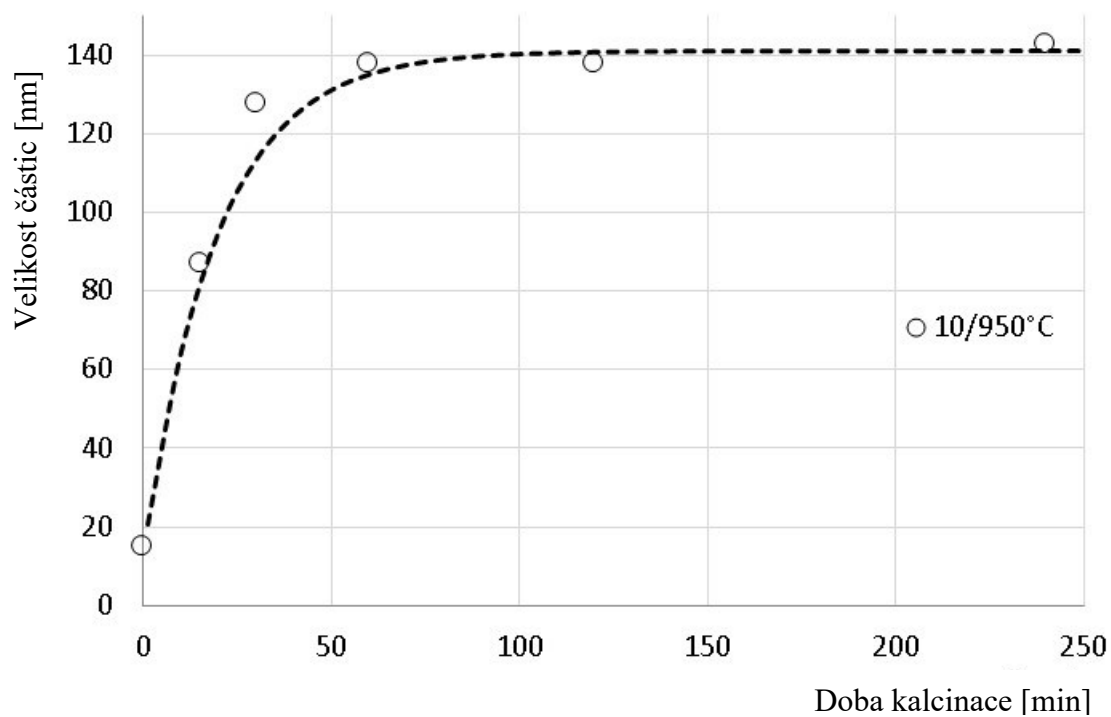
Ukázalo se však, že určitá teplota umožňuje růst částic pouze do dané velikosti a po jejím dosažení se růst krystalů zastaví. Růst krystalů tak lze nejlépe popsat exponenciální funkcí

$$Y = B + A \cdot T \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (2)$$

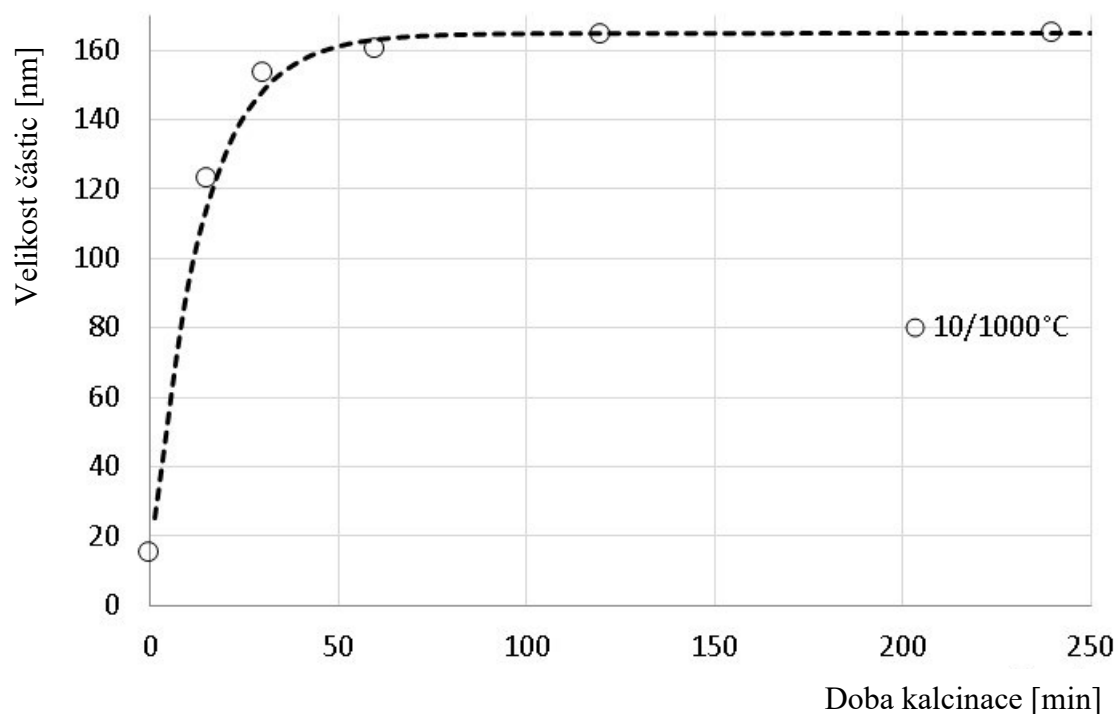
kde Y vyjadřuje velikost částic, parametr B se blíží 5nm a vyjadřuje počáteční velikost krystalitů v anatasové nekalcinované pastě, parametr A vyjadřuje asymptotu maximální velikosti krystalitů při dané kalcinační teplotě T a výraz  $[1 - \exp(-k \cdot t)]$  vyjadřuje rychlost růstu krystalů v čase, kde  $k$  je rychlostní konstanta.

Tento kinetický model byl potvrzen experimenty na neimpregnované anatasové pastě, předložená diplomová práce má za cíl ověřit vliv impregnačních přísad na tento model. Jak ukazují grafy níže, (Obr. 11-18) zmíněná exponenciální funkce dobře popisuje průběh růstu částic impregnované anatasové pasty, kalcinované v muflové peci. Platí, že s vyšší teplotou dosahují částice větší velikosti a nárůst je prudší. Vzhledem k velkému množství vzorků a náročnosti RTG difrakce, pro vyhodnocení závislosti velikosti částic na době kalcinace, byly vybrány pouze vzorky s vyšší impregnací  $K_2O$ , jakožto nejzajímavější pro další výzkum. Parametry kinetického modelu se nachází v tabulce, viz Tab. 5. [3]

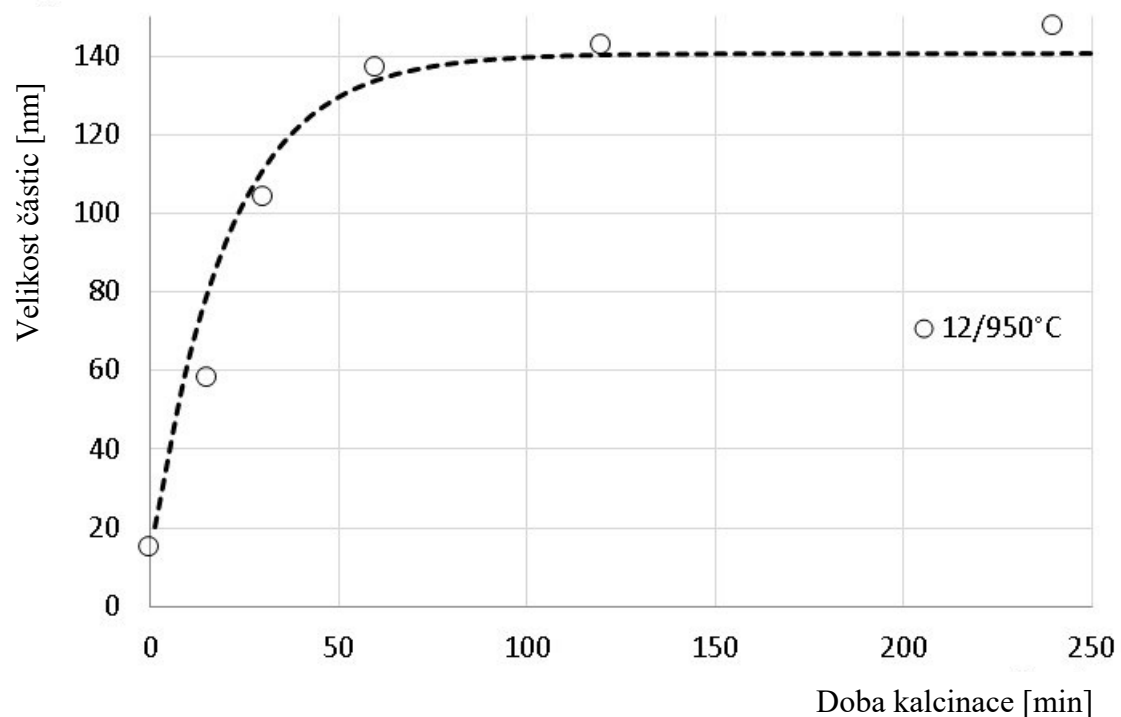
Další grafy, popisující výsledky kalcinátů z laboratorní rotační pece, zobrazují průběh růstu částic v závislosti na době kalcinace na obrázcích Obr. 20-23.



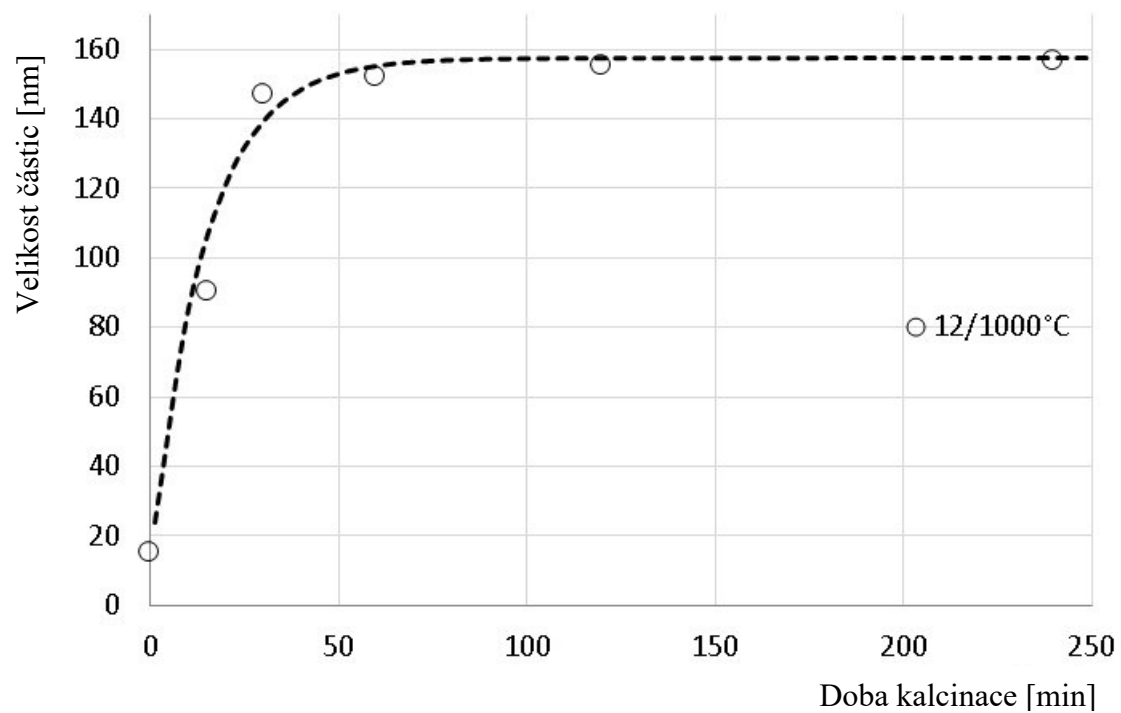
Obr. 11 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 10 při teplotě 950°C.



Obr. 12 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 10 při teplotě 1000°C

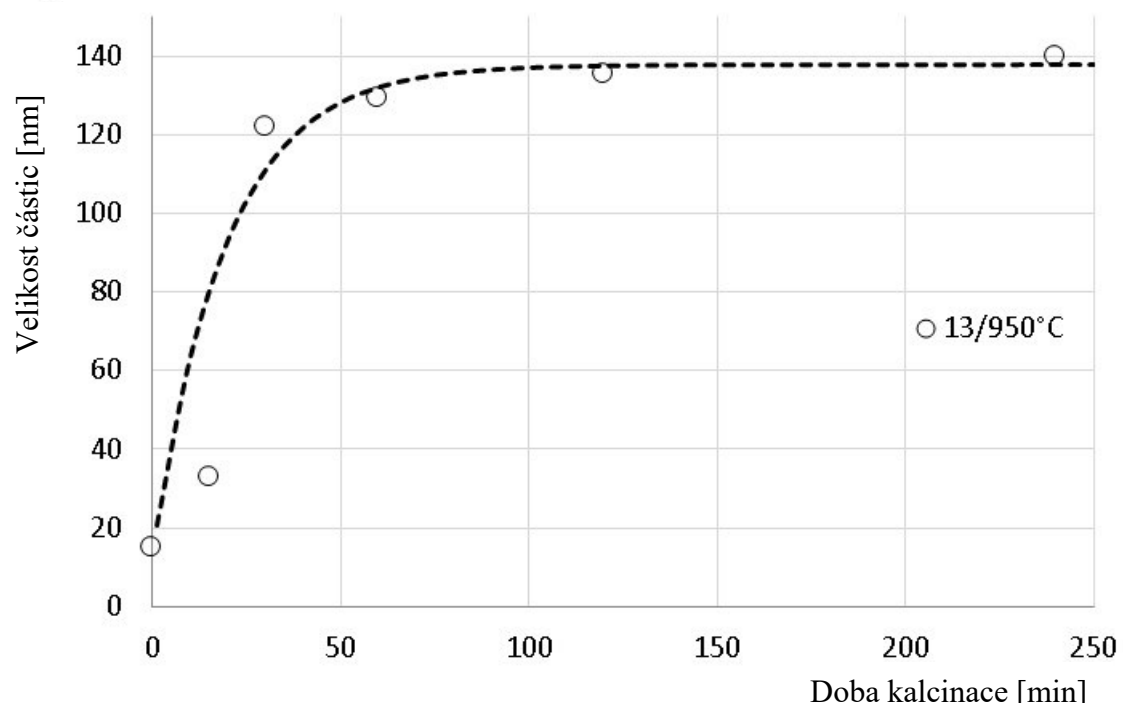


Obr. 13 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 12 při teplotě 950°C

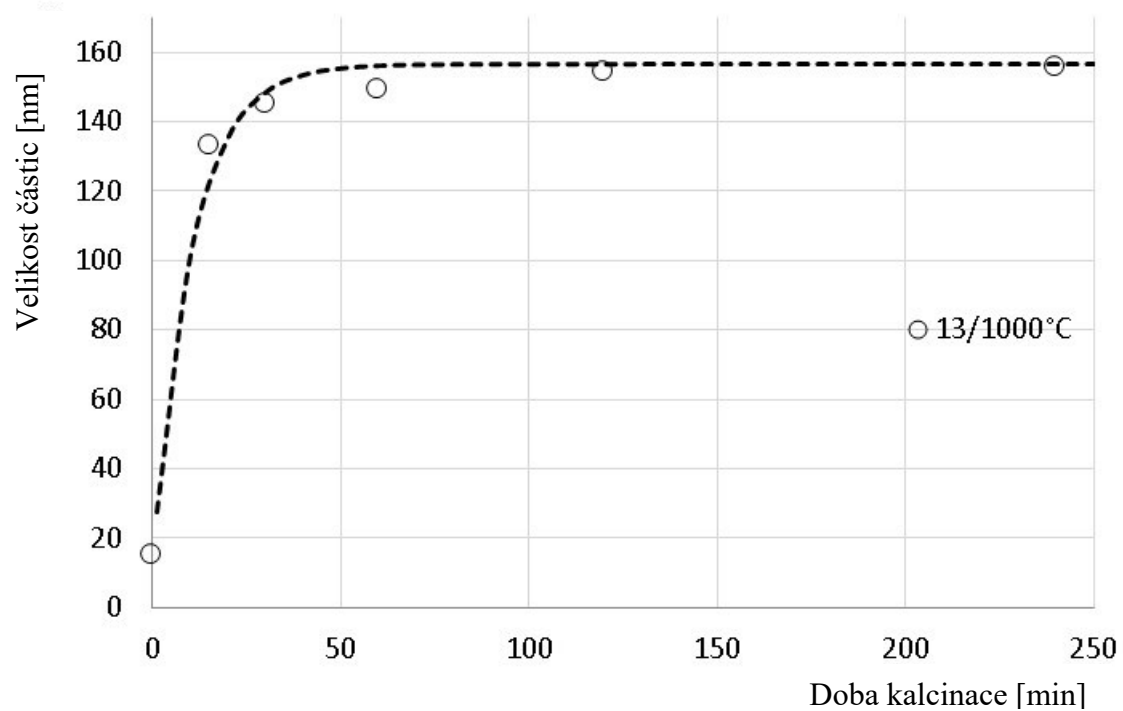


Obr.14 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 12 při teplotě 1000°C

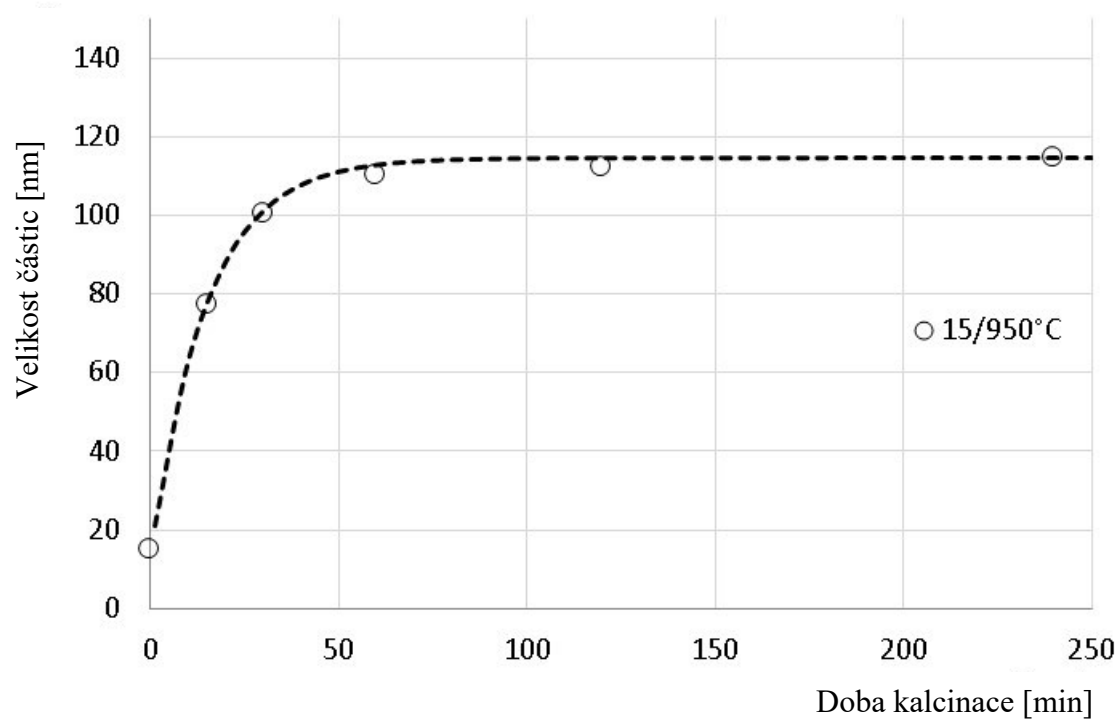




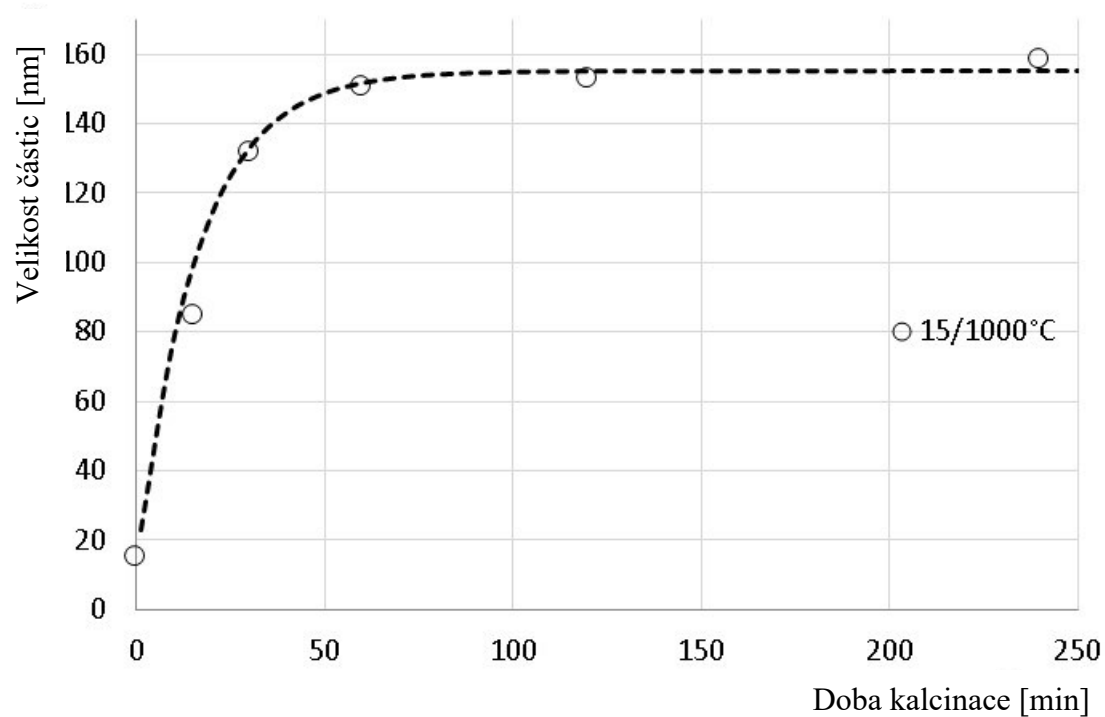
Obr.15 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 13 při teplotě 950°C



Obr.16 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 13 při teplotě 1000°C



Obr. 17 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 15 při teplotě 950°C



Obr.18 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 15 při teplotě 1000°C

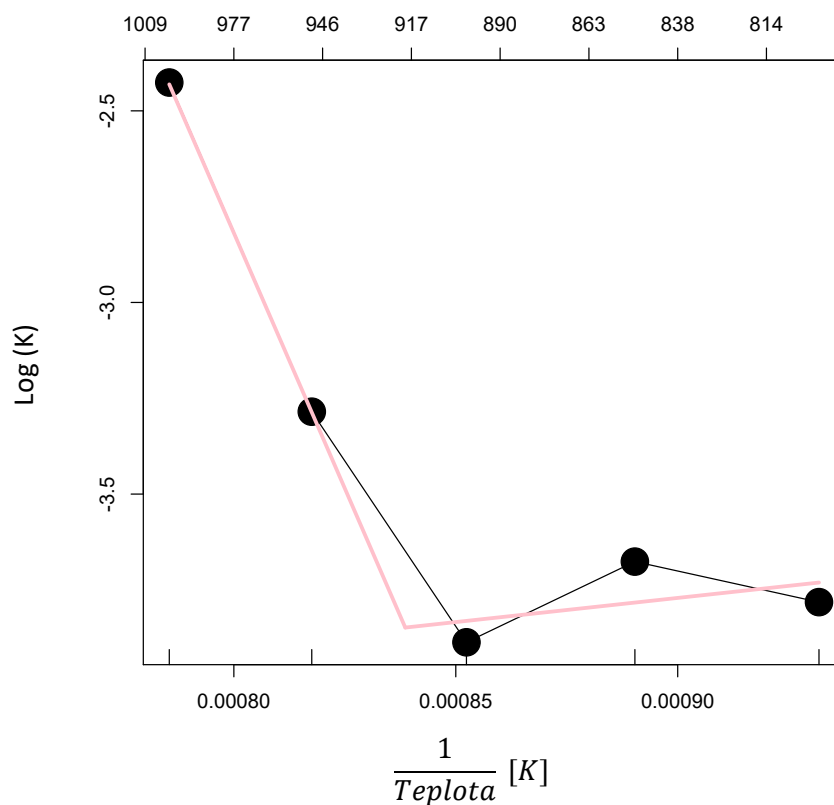
Tab. 5. Parametry kinetického modelu  $A$  a  $k$  při různých teplotách pro vybrané impregnace

Číslo impregnace	Teplota [°C]	$A$ [nm/K]	$k$ [min <sup>-1</sup> ]	$A \cdot T$ [nm]	Hodnota spolehlivosti $R$
10	950	0,11282	0,05103	137,98	0,94
	1000	0,13421	0,07406	170,85	0,97
12	950	0,11258	0,04891	137,68	0,92
	1000	0,12759	0,06918	162,42	0,95
13	950	0,10997	0,05121	134,49	0,91
	1000	0,12681	0,09562	161,43	0,94
15	950	0,08917	0,06723	109,05	0,98
	1000	0,12536	0,06192	159,58	0,97

Z výsledků je možné určit závislost rychlostní konstanty na teplotě a z ní vypočítat aktivační energii dle vztahu

$$K = Z \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je absolutní teplota a  $Z$  je preexponenciální faktor. Byl navržen sled kinetických rovnic popisující úbytek hmotnosti s aktivační energií přibližně 250 kJ.mol<sup>-1</sup> a preexponenciálním faktorem asi 12. Výsledky nalezené našimi experimenty naznačují, že rychlost růstu částic je zpočátku nezávislá na teplotě a po dosažení přibližně 900°C probíhá reakce s aktivační energií asi 220 kJ.mol<sup>-1</sup>, což je v poměrně dobrém souladu. Lze tedy patrně uvažovat o hypotéze spojující růst částic TiO<sub>2</sub> s uvolňováním SO<sub>x</sub>. Na obrázku níže, Obr. 19, můžeme vidět, jak závisí rychlostní konstanty růstu krystalitů TiO<sub>2</sub> na teplotě. [1]



Obr. 19 Průběh závislosti rychlostní konstanty růstu krystalitů  $TiO_2$  na teplotě

Tab. 6. Naměřené hodnoty optických parametrů, velikosti částic a vodivosti

Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podtón	L*	a*	b*	PSD [nm]	RTG [nm]	Vodivost [ $\mu S/cm$ ]
10A	950	15	940	14	49,10	0,12	-0,75	213,3	86,84	921
10B	950	30	1250	11	52,38	-0,01	-0,25	249,1	127,8	776
10C	950	60	1280	9	53,08	-0,04	0,15	262,1	137,8	634
10D	950	120	1270	10	53,02	-0,05	0,04	266,1	138,0	718
10E	950	240	1270	9	52,77	0,00	0,25	271,4	142,7	996
10A	1000	15	1230	11	52,05	0,13	-0,15	252,0	123,0	684
10B	1000	30	1310	6	53,37	0,01	0,80	306,7	153,2	821
10C	1000	60	1320	3	53,42	0,02	1,32	330,3	160,1	773
10D	1000	120	1320	6	53,49	-0,01	0,88	353,5	164,3	705
10E	1000	240	1340	4	53,70	0,00	1,29	356,7	164,8	697
12A	950	15	580	13	45,51	0,48	-0,54	188,4	58,21	932

Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podtón	L*	a*	b*	PSD [nm]	RTG [nm]	Vodivost [μS/cm]
12B	950	30	1000	13	49,64	0,20	-0,65	202,1	104,1	387
12C	950	60	1190	11	51,62	0,02	-0,14	249,1	137,1	308
12D	950	120	1230	10	51,97	0,02	-0,06	262,0	142,8	353
12E	950	240	1240	8	52,32	0,00	0,35	286,2	147,4	387
12A	1000	15	860	12	48,35	0,26	-0,30	209,6	90,38	446
12B	1000	30	1230	5	51,98	0,12	1,00	329,4	146,8	271
12C	1000	60	1230	5	51,95	0,10	1,05	342,5	152,1	251
12D	1000	120	1230	3	51,95	0,11	1,37	355,2	155,1	237
12E	1000	240	1210	0	51,74	0,16	1,94	395,9	156,6	514
1A	950	15	0	5	48,00	0,37	1,03	358,6	—	—
1B	950	30	1200	-1	51,72	0,23	2,23	397,4	—	—
1C	950	60	1220	-3	51,94	0,21	2,64	421,2	—	—
1D	950	120	1230	-4	52,02	0,20	2,70	424,7	—	—
1E	950	240	1230	-5	52,08	0,22	2,93	438,8	—	—
2A	950	15	1170	5	51,34	0,20	1,03	321,8	—	—
2B	950	30	1230	3	52,06	0,10	1,39	343,9	—	—
2C	950	60	1250	3	52,45	0,08	1,41	355,5	—	—
2D	950	120	1270	2	52,77	0,08	1,67	366,9	—	—
2E	950	240	1280	1	53,03	0,08	1,77	369,4	—	—
3A	950	15	1150	12	51,18	0,14	-0,41	245,5	—	954
3B	950	30	1250	11	52,48	0,00	-0,15	256,3	—	817
3C	950	60	1270	10	52,90	-0,01	0,08	267,7	—	755
3D	950	120	1280	9	52,97	-0,01	0,22	269,8	—	750
3E	950	240	1320	9	53,45	-0,04	0,24	271,2	—	812
4A	950	15	1120	2	50,89	0,11	1,61	370,9	—	—
4B	950	30	1200	-3	51,71	0,26	2,67	412,4	—	—
4C	950	60	1230	-4	52,00	0,22	2,82	423,3	—	—
4D	950	120	1210	-5	51,82	0,25	3,06	435,6	—	—
4E	950	240	1210	-6	51,77	0,27	3,27	465,6	—	—
5A	950	15	1010	5	49,79	0,11	1,04	349,4	—	—

Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podtón	L*	a*	b*	PSD [nm]	RTG [nm]	Vodivost [μS/cm]
5B	950	30	1090	-1	50,55	0,33	2,26	370,9	—	—
5C	950	60	1080	-2	50,50	0,34	2,49	376,2	—	—
5D	950	120	1110	-2	50,77	0,29	2,31	416,2	—	—
5E	950	240	1120	-2	50,89	0,25	2,3	429,7	—	—
6A	950	15	0	-2	42,28	0,98	2,33	314,7	—	—
6B	950	30	1110	4	50,73	0	1,27	385,9	—	—
6C	950	60	1180	1	51,49	0,24	1,76	389,3	—	—
6D	950	120	1170	1	51,36	0,27	1,85	391,2	—	—
6E	950	240	1200	1	51,63	0,23	1,85	397,2	—	—
7A	950	15	820	9	47,92	0,33	0,24	261,8	—	—
7B	950	30	1240	7	52,27	0,06	0,57	304,7	—	—
7C	950	60	1260	5	52,68	0,06	1,09	328,0	—	—
7D	950	120	1270	5	52,87	0,04	1,07	335,6	—	—
7E	950	240	1280	5	53,07	0,03	1,06	350,4	—	—
8A	950	15	790	11	47,59	0,29	-0,20	262,7	—	—
8B	950	30	1200	10	51,64	0,15	0,03	276,5	—	—
8C	950	60	1200	8	51,71	0,14	0,37	276,9	—	—
8D	950	120	1220	11	51,90	0,11	-0,11	285,8	—	—
8E	950	240	1230	9	52,11	0,08	0,26	289,5	—	—
9A	950	15	1010	9	49,77	0,04	0,26	240,9	—	—
9B	950	30	1120	7	50,89	0,19	0,51	246,9	—	—
9C	950	60	1120	9	50,91	0,20	0,18	258,9	—	—
9D	950	120	1150	10	51,19	0,15	-0,02	259,0	—	—
9E	950	240	1170	9	51,41	0,13	0,25	278,8	—	—
11A	950	15	950	15	49,15	0,12	-0,93	198,6	—	985
11B	950	30	1210	14	51,79	0,03	-0,73	216,5	—	815
11C	950	60	1260	10	52,73	-0,02	0,08	267,8	—	734
11D	950	120	1310	9	53,42	-0,05	0,15	277,9	—	737
11E	950	240	1340	8	53,67	-0,05	0,47	288,7	—	799
13A	950	15	<500	-20	39,13	1,26	5,99	347,2	32,93	—

Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podfón	L*	a*	b*	PSD [nm]	RTG [nm]	Vodivost [μS/cm]
13B	950	30	1180	-6	51,45	0,34	3,22	470,8	122,1	—
13C	950	60	1190	-6	51,60	0,33	3,28	476,7	129,3	—
13D	950	120	1180	-7	51,50	0,34	3,45	486,6	135,5	—
13E	950	240	1190	-7	51,57	0,33	3,46	491,1	139,8	—
14A	950	15	970	4	49,37	0,28	1,27	409,6	—	—
14B	950	30	1140	-4	51,09	0,32	2,75	411,7	—	—
14C	950	60	1140	-6	51,07	0,37	3,16	445,4	—	—
14D	950	120	1160	-4	51,24	0,34	2,86	460,7	—	—
14E	950	240	1160	-5	51,30	0,34	3,01	486,0	—	—
15A	950	15	910	4	48,83	0,30	1,26	390,9	77,34	—
15B	950	30	1100	-2	50,67	0,17	2,39	439,6	100,3	—
15C	950	60	1120	-5	50,84	0,31	2,97	446,0	110,3	—
15D	950	120	1120	-4	50,91	0,26	2,72	446,7	112,0	—
15E	950	240	1140	-3	51,03	0,27	2,64	460,2	114,7	—
1A	1000	15	1210	-3	51,80	0,24	2,69	424,6	—	—
1B	1000	30	1210	-7	51,73	0,30	3,40	437,2	—	—
1C	1000	60	1180	-12	51,44	0,41	4,38	477,8	—	—
1D	1000	120	1190	-11	51,55	0,39	4,17	479,1	—	—
1E	1000	240	1180	-13	51,50	0,45	4,57	493,4	—	—
2A	1000	15	1250	4	52,36	0,08	1,28	359,1	—	—
2B	1000	30	1270	-2	53,02	0,09	2,30	399,4	—	—
2C	1000	60	1280	-3	52,98	0,12	2,61	407,2	—	—
2D	1000	120	1300	-2	53,25	0,09	2,37	419,3	—	—
2E	1000	240	1350	-3	53,79	0,13	2,60	421,3	—	—
3A	1000	15	1190	12	51,56	0,10	-0,33	234,5	—	782
3B	1000	30	1310	5	53,40	-0,01	0,96	324,4	—	757
3C	1000	60	1340	4	53,68	-0,01	1,25	325,8	—	746
3D	1000	120	1330	5	53,59	-0,02	1,03	340,7	—	767
3E	1000	240	1370	5	53,97	-0,04	1,09	347,1	—	677
4A	1000	15	1210	-5	51,78	0,26	3,01	445,6	—	—

Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podfón	L*	a*	b*	PSD [nm]	RTG [nm]	Vodivost [μS/cm]
4B	1000	30	1220	-7	51,91	0,26	3,40	450,6	—	—
4C	1000	60	1190	-10	51,58	0,34	3,94	469,9	—	—
4D	1000	120	1200	-10	51,69	0,34	3,95	470,0	—	—
4E	1000	240	1190	-12	51,62	0,38	4,33	498,0	—	—
5A	1000	15	1040	0	50,10	0,24	2,05	393,1	—	—
5B	1000	30	1080	-3	50,51	0,35	2,69	395,0	—	—
5C	1000	60	1050	-8	50,14	0,36	3,52	453,1	—	—
5D	1000	120	1000	-13	49,69	0,48	4,64	482,2	—	—
5E	1000	240	1050	-9	50,21	0,38	3,87	486,2	—	—
6A	1000	15	1040	3	50,09	0,15	1,49	401,9	—	—
6B	1000	30	1170	-4	51,37	0,27	2,77	441,4	—	—
6C	1000	60	1170	-7	51,42	0,27	3,33	473,5	—	—
6D	1000	120	1190	-8	51,54	0,29	3,61	478,0	—	—
6E	1000	240	1200	-8	51,67	0,28	3,51	485,8	—	—
7A	1000	15	1260	4	52,66	0,05	1,26	351,0	—	—
7B	1000	30	1270	-1	52,81	0,08	2,14	407,8	—	—
7C	1000	60	1270	-2	52,85	0,11	2,47	412,2	—	—
7D	1000	120	1270	-1	52,82	0,10	2,28	413,1	—	—
7E	1000	240	1270	-1	52,82	0,11	2,27	421,7	—	—
8A	1000	15	1100	9	50,66	0,12	0,29	284,5	—	—
8B	1000	30	1260	4	52,58	0,06	1,18	349,8	—	—
8C	1000	60	1240	-1	52,33	0,11	2,14	409,2	—	—
8D	1000	120	1240	-1	52,31	0,13	2,26	414,5	—	—
8E	1000	240	1240	-3	52,22	0,14	2,52	416,5	—	—
9A	1000	15	960	9	49,27	0,20	0,20	280,4	—	—
9B	1000	30	1210	4	51,80	0,06	1,23	344,6	—	—
9C	1000	60	1240	1	52,15	0,08	1,81	366,0	—	—
9D	1000	120	1220	2	51,88	0,09	1,57	367,6	—	—
9E	1000	240	1230	1	52,08	0,09	1,77	368,4	—	—
11A	1000	15	1200	12	51,63	0,09	-0,47	241,0	—	798

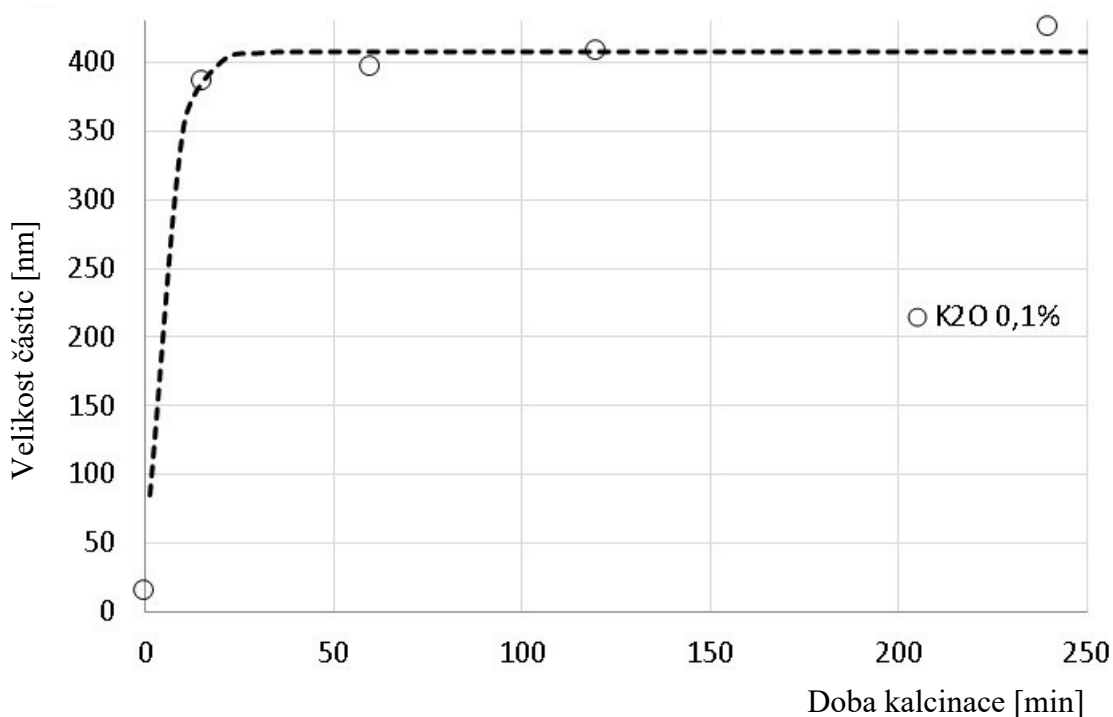


Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podtón	L*	a*	b*	PSD [nm]	RTG [nm]	Vodivost [μS/cm]
11B	1000	30	1290	6	53,15	-0,01	0,78	320,2	—	755
11C	1000	60	1310	5	53,42	-0,02	0,95	338,4	—	761
11D	1000	120	1310	5	53,41	-0,02	1,05	346,0	—	760
11E	1000	240	1370	3	53,94	-0,02	1,41	366,6	—	748
13A	1000	15	1140	-7	51,04	0,38	3,37	468,9	—	—
13B	1000	30	1130	-10	51,01	0,41	3,98	492,7	—	—
13C	1000	60	1130	-12	50,99	0,43	4,30	503,5	—	—
13D	1000	120	1110	-13	50,73	0,48	4,65	514,3	—	—
13E	1000	240	1110	-14	50,76	0,49	4,83	523,4	155,6	—
14A	1000	15	1120	-6	50,87	0,36	3,17	458,7	—	—
14B	1000	30	1130	-8	50,96	0,39	3,69	485,1	—	—
14C	1000	60	1120	-11	50,86	0,43	4,15	485,9	—	—
14D	1000	120	1130	-11	50,99	0,41	4,14	493,4	—	—
14E	1000	240	1150	-11	51,15	0,42	4,29	502,8	—	—
15A	1000	15	1020	0	49,87	0,28	1,99	408,9	84,92	—
15B	1000	30	1120	-9	50,83	0,43	3,83	479,4	131,8	—
15C	1000	60	1110	-14	50,82	0,50	4,73	519,8	150,8	—
15D	1000	120	1100	-18	50,64	0,60	5,56	555,5	153,1	—
15E	1000	240	1100	-13	50,68	0,50	4,68	570,0	158,4	—

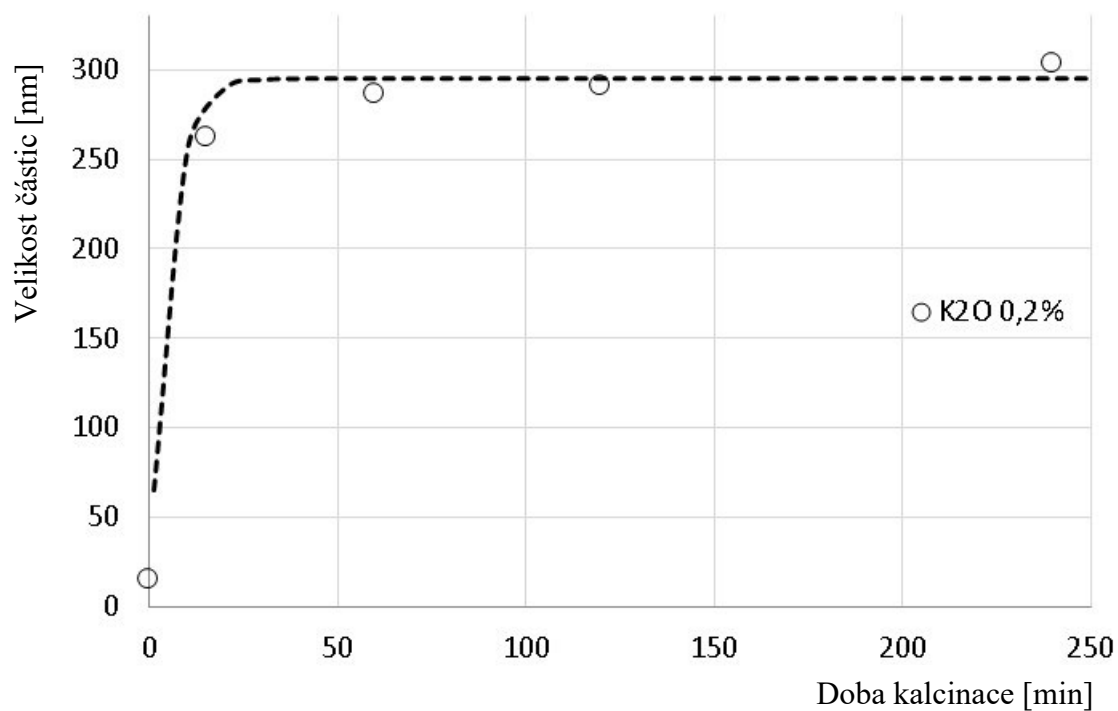
Stejně jako v předchozí práci [3], i v těchto experimentech se potvrdilo, že daná teplota odpovídá určité maximální dosažitelné velikosti krystalitů. Při vyšší teplotě se vliv impregnace příliš neprojevil, naproti tomu, při nižší teplotě je vliv impregnace podstatný, zejména co se v souvislosti s velikostí krystalitů týče. Rozhodujícím faktorem zůstává přídavek impregnačního činidla KOH. Jestliže je přídavek draslíku nízký, fosfor výrazně snižuje maximální dosažitelnou velikost krystalitů v kalcinátu. Naopak při vysoké impregnaci draslíkem je potom vliv fosforu takřka nezatelný.

Vzhledem k dostupnosti a jednoduchosti metody byly některé vzorky vyhodnoceny, co do velikosti částic, pouze pomocí dynamického rozptylu světla na přístroji Zetasizer. Jak již bylo porovnáváno v předchozí bakalářské práci, metoda dynamického rozptylu světla vede k dobré korelaci s výsledky v oblasti velikosti krystalů částic asi 50-250 nm.

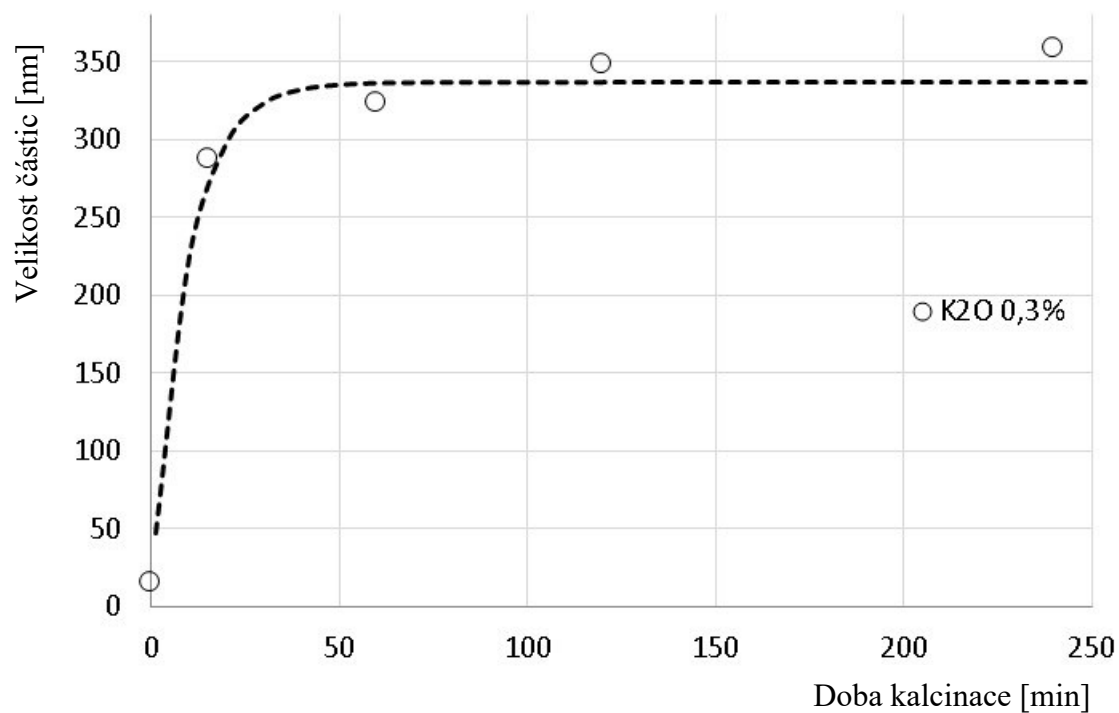
Dalším krokem v prokázání úspěšnosti výzkumných experimentů byly kalcinace v laboratorní rotační peci. Kalcinát se pochopitelně chová jinak v muflové a v rotační peci, minimálně se musí zohlednit různá míra prokalcinování vzorku. V rotační peci byly kalcinovány vzorky se stejnou impregnací, jako v muflové peci, ale pouze při jedné teplotě 950°C. Nalezené výsledky spolu dobře korespondují, tudíž lze konstatovat, že kinetický model dobře popisuje růst částic v průběhu kalcinace i při použití jiného typu kalcinační pece, viz Obr. 20-23.



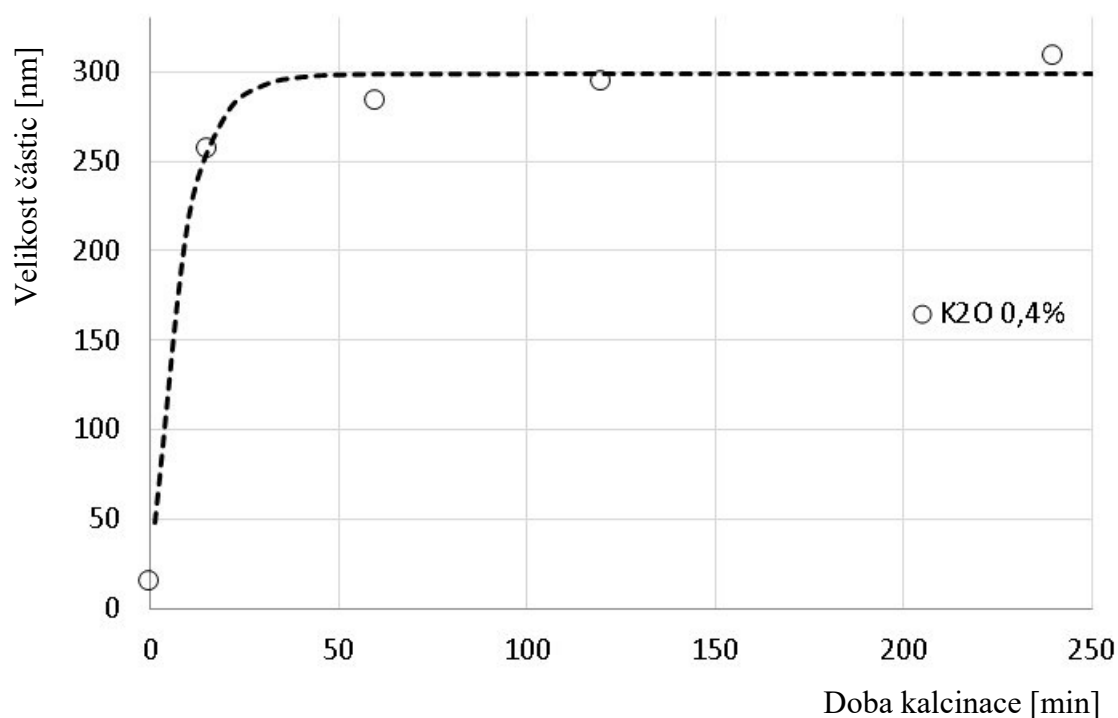
Obr. 20 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci K<sub>2</sub>O 0,1%



Obr. 21 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci K<sub>2</sub>O 0,2%



Obr. 22 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci K<sub>2</sub>O 0,3%



Obr. 23 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci  $K_2O$  0,4%

Tab. 7. Parametry kinetického modelu  $A$  a  $k$  pro výsledky kalcinátů z rotační pece

Impregnace $K_2O$	Teplota [°C]	$A$ [nm/K]	$k$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$A \cdot T$ [nm]	Hodnota spolehlivosti $R$
0,1%	950	0,35141	0,19622	429,77	0,93
0,2%		0,24972	0,19861	305,41	0,95
0,3%		0,28752	0,10670	351,64	0,88
0,4%		0,25363	0,12741	310,19	0,91

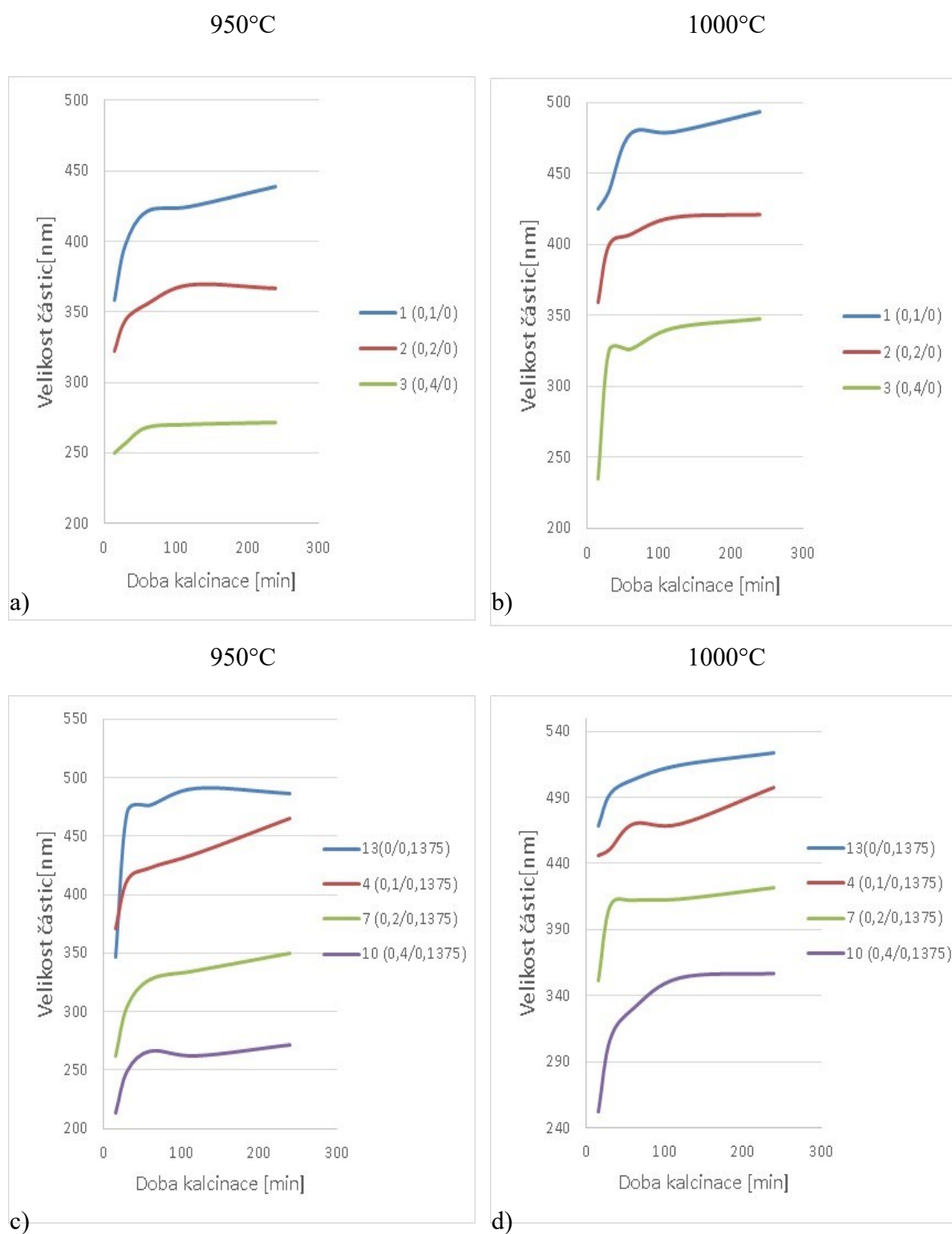
Výsledky měření optických parametrů vedly k závěru, že by bylo dobrým zlepšením, zvýšit přídavek impregnačního činidla  $KOH$ . Problémem se ukázala vodivost u vzorků s vyšším obsahem draslíku, protože vyšší vodivost signalizuje vyšší obsah solí, který při některých aplikacích může být na závadu. Hodnota vodivosti potřebná pro bezproblémové použití v široké oblasti aplikací je u anatasu  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ , kterou většina vzorků s vysokým obsahem draslíku výrazně překročila, někdy i dvojnásobně. Musel by se tedy najít kompromis a vhodnější přídavek impregnačního činidla někde v rozmezí 0,2 a 0,4%  $K_2O$  nebo nalézt činidlo, které by

dokázalo snížit vodivost kalcinátu při vysokém obsahu draslíku a zároveň neovlivní (nepokazí) výsledky optických parametrů.

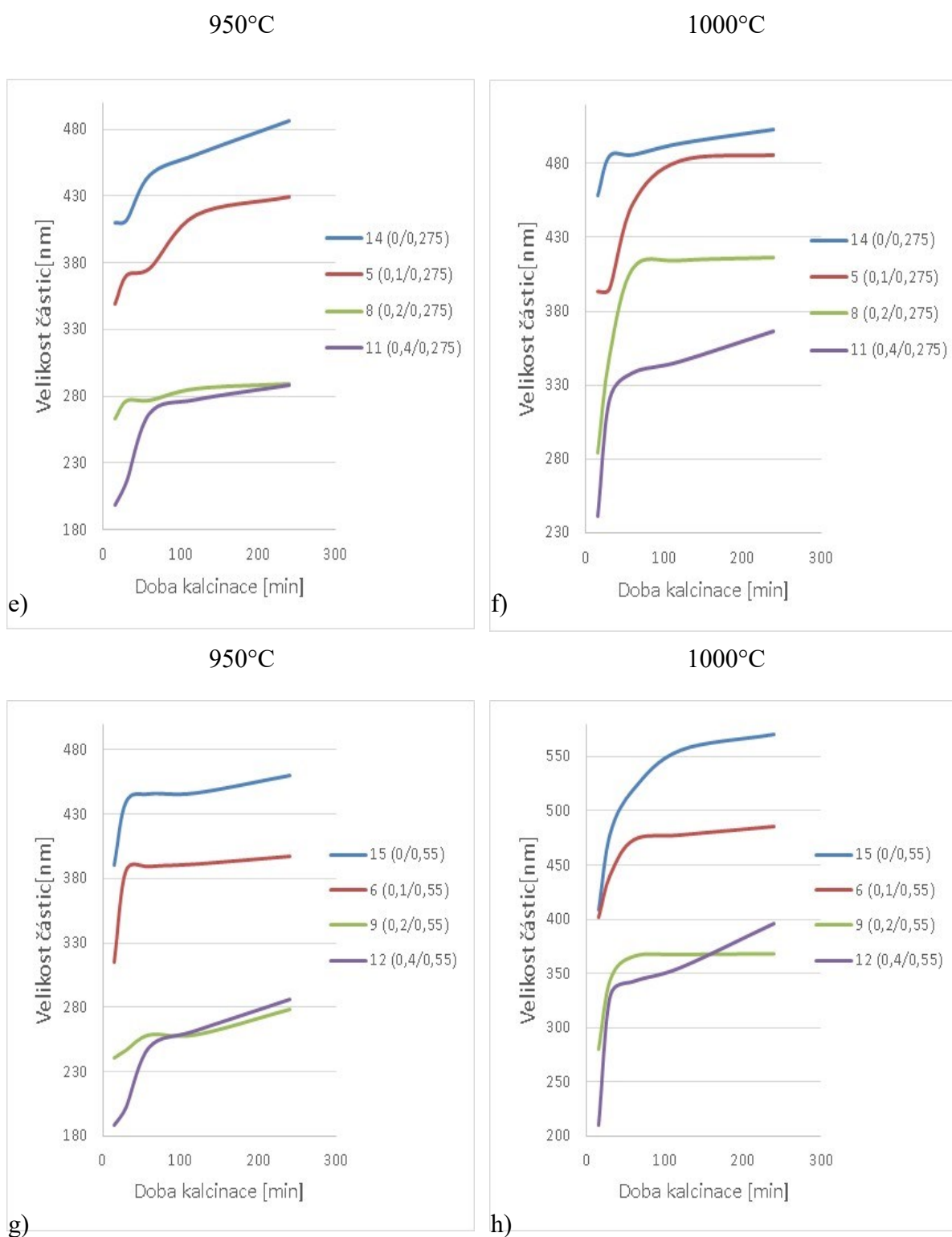
Tab. 8 Naměřené hodnoty optických parametrů a velikosti částic u kalcinátů z rotační pece

Vzorek	Teplota [°C]	Doba kalcinace [min]	Barvivost	Podtón	L*	a*	b*	PSD [nm]
RP124	950	15	1230	1,9	51,98	0,16	1,63	386,5
RP125	950	60	1210	1,7	51,77	0,22	1,66	396,6
RP126	950	120	1220	0,3	51,88	0,17	1,94	408,1
RP127	950	240	1230	-0,5	52,11	0,14	2,11	425,8
RP128	950	15	1260	11,1	52,73	-0,05	-0,21	262,0
RP129	950	60	1260	10,4	52,63	-0,02	-0,06	286,8
RP130	950	120	1270	8,4	52,93	-0,02	0,33	303,7
RP131	950	240	1270	8,1	52,76	-0,01	0,38	291,0
RP132	950	15	1310	8,5	53,33	-0,07	0,3	287,1
RP133	950	60	1400	5,6	54,32	-0,07	0,88	324,0
RP134	950	120	1390	3,7	54,13	-0,05	1,27	348,8
RP135	950	240	1370	2,8	53,96	-0,02	1,44	358,6
RP136	950	15	1340	9,9	53,64	-0,08	0,03	256,4
RP137	950	60	1400	5,9	54,32	-0,08	0,82	294,3
RP138	950	120	1400	4,3	54,31	-0,06	1,14	283,4
RP139	950	240	1400	4,7	54,31	-0,09	1,06	308,3

Grafy 24 a, b, c, d, e, f, g, h popisují vliv impregnace na růst a velikost krystalitů. Z uvedených grafů je patrné, že s delší dobou kalcinace lze dosáhnout větších velikostí částic. Zároveň je možné konstatovat, že při vyšší teplotě kalcinace je velikost částic rovněž větší. Grafy ukazují, že vyšší obsah draslíku vede k menším částicím a vyšší obsah fosforu naopak k větším částicím (konkrétně grafy 24a a 24h). Je tedy nutné hledat vždy poměr těchto dvou činitelů, protože jejich účinky jsou kontraproduktivní.



Obr. 24 Grafy závislosti velikosti částic na době kalcinace pro různé impregnace  $K_2O/P_2O_5$



Obr.24 Grafy závislosti velikosti částic na době kalcinace pro různé impregnace  $K_2O/P_2O_5$

## 5. Závěr

Experimenty kalcinace impregnované anatasové pasty potvrzují předchozí zjištění, že růst částic na pigmentovou velikost je podmíněný kalcinační teplotou. S rostoucí dobou kalcinace, a tedy i s teplotou, hodnoty barvivosti stoupají a zároveň hodnoty podtónu klesají. Pro dobré výsledky optických parametrů je nezbytně nutná teplota 930°C, optimum ale až při 970°C.

Zásadním zjištěním je výrazný vliv množství draslíku v impregnaci. Zvýšený obsah draslíku vede k lepším výsledkům optických parametrů, zejména u barvivosti je zlepšení velmi výrazné. Problémem je ovšem zvýšená vodivost, která je způsobená vyšším obsahem síranu draselného. Jelikož se anatas již dále neupravuje, tak se tato zvýšená vodivost kalcinátu přímo promítne do zvýšené vodivosti produktu, což může být na závalu v některých aplikacích. Potlačit jeho rozpustnost by patrně bylo možné buď zabudováním do struktury  $\text{TiO}_2$  za vzniku obtížně rozpustných titanátů nebo tvorbou kondenzovaných fosforečnanů. Jedná se o látky se strukturou  $(\text{MePO}_3)_n$  ve formě dlouhých řetězců. Tyto látky (Madrellova sůl) jsou často obtížně rozpustné. Část draslíku tak může být vázána v polyfosforečnanu draselném, který se za podmínek stanovení vodivosti nerozpustí.

Navýšení nákladů z důvodů zvýšené impregnace by se mělo pohybovat pod 200 Kč/t anatasu a lze očekávat, že by mohlo být částečně kompenzováno v dalších krocích, zejména v mletí. Pokud by se potvrdilo reálné zvýšení barvivosti, dalo by se patrně i uvažovat o zvýšení ceny anatasu, protože by zákazník mohl snížit spotřebu při dosažení stejného vybarvovacího efektu krytí.

Na rozdíl od literárních údajů je z naměřených výsledků jasné vidět, že růst primárních částic lze popsat exponenciálním modelem a pro každou kalcinační teplotu existuje limitní velikost, ke které mohou krystality dorůst.

Bylo provedeno experimentální zjištění, že navržený kinetický model růstu velikosti částic  $\text{TiO}_2$  zahrnující závislosti na teplotě a době kalcinace, dobře popisuje i vliv impregnačních činidel. Z hodnot spolehlivosti  $R$  se ukazuje model úspěšný nad 90%, což potvrzuje vhodnost navrženého modelu pro popis kinetiky růstu částic při těchto modifikovaných procesních podmínkách. Za ztrátu několika procent můžou patrně nepřesnosti při experimentech, kalcinace totiž nelze nikdy provést dokonale stejně.



## 6. Literatura

- [1] PIKAL, Petr a Alena PALOVÁ. Kinetika růstu částic  $\text{TiO}_2$  – anatas: Vliv impregnace K a P. Precheza, a.s. Přerov, 2015, technická knihovna č.: 50 17225
- [2] PIKAL, Petr, Alena PALOVÁ a Adolf GOEBEL. Kinetika růstu částic  $\text{TiO}_2$  – anatas II.: Vliv impregnace K, P a Mg. Precheza, a.s. Přerov, 2017, technická knihovna č.: 5017265
- [3] PALOVÁ, Alena. Optimalizace kalcinační teploty při výrobě  $\text{TiO}_2$ : Bakalářská práce. 2015
- [4] STOLÍN, Petr a Milan LASKAFELD. Pretiox: Titanová běloba. Precheza a.s. Přerov: Grasp CZ, 2014
- [5] BUXBAUM, G. a G. PFAFF. Industrial inorganic pigments. Weinheim: Wiley - VCH, 2005
- [6] PERRY, R.H. a D.W. GREEN. Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw - Hill, 2008
- [7] PRUSEK, František. Možnosti řízení kalcinačního režimu. Precheza, a.s. Přerov, 2006, technická knihovna č.: 50 1354
- [8] [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/kchtul/che-rudy-kovu>
- [9] KONVIČKA, Zdeněk. Pracovní předpis KALCINACE. Precheza, a.s. Přerov, 2013
- [10] MOORE, W.J. Fyzikální chemie. Praha: SNTL, 1979
- [11] PIKAL, Petr a Adolf GOEBEL. Výzkum kalcinace  $\text{TiO}_2$ . Precheza a.s. Přerov, 2014, technická knihovna č.: 50 17173
- [12] PIKAL, Petr. Příspěvek ke studiu kalcinace titanové běloby. Precheza a.s. Přerov, 2008, technická knihovna č.: 50 1543
- [13] KONVIČKA, Zdeněk. Vliv vybraných příměsí na kvalitu kalcinátu oxidu titaničitého rutilového typu: Diplomová práce. 2002
- [14] KOVÁŘ, Pavel. Studium vlivu obsahu impregnačních přísad a teploty kalcinace na pigmentové vlastnosti titanové běloby anatasového typu: Diplomová práce. 2006
- [15] GOEBEL, Adolf, Hana VYŇUCHALOVÁ, Alice ŠTĚPNIČKOVÁ a Lenka GRYGAROVÁ. Řešení vlivu kalcinace a kalcinačních přísad na kvalitu kalcinátů z různých druhů surovin a doporučení dalšího postupu. Precheza, a.s. Přerov, 1998
- [16] GRZMIL, B., B. KIC a M. RABE. Inhibition of the Anatase-Titile Phase Transformation with Addition of  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Li}_2\text{O}$ . Chem. Pap. 58(6)410-414. 2004

- [17] GOEBEL, Adolf a Alice ŠTĚPNIČKOVÁ. Particle size distribution and optical properties of titanium dioxide. Přerov, 2004
- [18] BRADÍKOVÁ, Věra. Stanovení podtónu a barvivosti v šedé pastě: Doplněk k metodice. Precheza, a.s. Přerov, 1997
- [19] [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/figure/266303113\\_fig1\\_Figure-1-CIE-Lab-color-space](https://www.researchgate.net/figure/266303113_fig1_Figure-1-CIE-Lab-color-space)
- [20] GRIBB, Amy A. a Julian F. BANFIELD. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. American Mineralogist: Volume 82. 1997, 717-728
- [21] GESENHUES, Ulrich. Calcination of Metatitanic Acid to Titanium Dioxide White Pigments: Chemical Engineering and Technology. Weinheim: Wiley - VCH, 2001

## Seznam obrázků

- 1.) Obr. 1 TiO<sub>2</sub> – rutil, anatas, brookit
- 2.) Obr. 2 CIELab diagram rozložení barev v prostoru
- 3.) Obr. 3 Nátahy šedých past
- 4.) Obr. 4 Vodní výluhy kalcinátů
- 5.) Obr. 5 Muflová pec se vzorky
- 6.) Obr. 6 Mlecí přístroj Pulverisette 7
- 7.) Obr. 7 UltraScan XE – Přístroj na měření optických parametrů v šedé pastě
- 8.) Obr. 8 Laboratorní rotační pec
- 9.) Obr. 9 Graf závislosti barvivosti na velikosti částic a hladině draslíku v muflové peci
- 10.) Obr. 10 Graf závislosti podtónu na velikosti částic a hladině draslíku v muflové peci
- 11.) Obr. 11 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 10 při teplotě 950°C
- 12.) Obr. 12 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 10 při teplotě 1000°C
- 13.) Obr. 13 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 12 při teplotě 950°C
- 14.) Obr. 14 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 12 při teplotě 1000°C

- 15.) Obr. 15 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 13 při teplotě 950°C
- 16.) Obr. 16 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 13 při teplotě 1000°C
- 17.) Obr. 17 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 15 při teplotě 950°C
- 18.) Obr. 18 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci 15 při teplotě 1000°C
- 19.) Obr. 19 Průběh závislosti rychlostní konstanty růstu krystalitů  $\text{TiO}_2$  na teplotě
- 20.) Obr. 20 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci  $\text{K}_2\text{O}$  0,1%
- 21.) Obr. 21 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci  $\text{K}_2\text{O}$  0,2%
- 22.) Obr. 22 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci  $\text{K}_2\text{O}$  0,3%
- 23.) Obr. 23 Graf závislosti velikosti částic na době kalcinace pro impregnaci  $\text{K}_2\text{O}$  0,4%
- 24.) Grafy závislostí velikosti částic na době kalcinace pro různé impregnace  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$

## Seznam tabulek

- 1.) Tab. 1 Výsledky z RTG – Stanovení obsahu prvků
- 2.) Tab. 2 Výsledky z RTG – Test impregnačních činidel
- 3.) Tab. 3 Tabulka obsahu impregnačních činidel v jednotlivých vzorcích
- 4.) Tab. 4 Průměrná barvivost, podtón a velikost částic anatasového kalcinátu z muflové pece
- 5.) Tab. 5 Parametry kinetického modelu  $A$  a  $k$  při různých teplotách pro vybrané impregnace
- 6.) Tab. 6 Naměřené hodnoty optických parametrů a velikosti částic u kalcinátů z muflové pece
- 7.) Tab. 7 Parametry kinetického modelu  $A$  a  $k$  pro výsledky kalcinátů z rotační pece
- 8.) Tab. 8 Naměřené hodnoty optických parametrů a velikosti částic u kalcinátů z rotační pece